UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER Marburg/Lahn
JOACHIM STAUFF Frankfurt/Main

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 177 Juli 1961 Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Polymere, Marburg/Lahn

Müller, F. H. und *E. Hellmuth*, Permeation, Quellung und Diffusion in Polymeren. II. Diffusion in 6-Nylon (mit 34 Abbildungen in 36 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen) 1

Aus dem Laboratorium für anwendungstechnische Grundlagenforschung der Firma KALLE AG, Wiesbaden-Biebrich

Braunisch, H. und *H. Lenhart*, Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit von Kunststoff- und Hydratcellulose-Folien (mit 8 Abbildungen und 4 Tabellen) 24

From the Research Laboratory, Teikoku Rayon Co., Iwakuni (Japan)

Koyano, Kazuo and *Hideo Nagao*, The Change of Birefringence Sign, Density, and Opacity of an Acrylic Fiber (with 2 figures in 3 details and 3 tables) 30

Zaeschmar, Günther (Riverside, Calif., USA), Zur Theorie der Relaxation und Platzwechselerscheinungen. I (mit 2 Abbildungen) 35

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Koganei, Tokyo (Japan) and the Papilio Cosmetic Co., Ltd., Azabu, Tokyo (Japan)

Kuno, Hiroshi and *Ryuji Abe*, The Adsorption of Polyoxyethylated Nonylphenol on Calcium Carbonate in Aqueous Solution (with 6 figures and 1 table) 40

From the Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo (Japan)

Tamaki, Kunio, The Action of Organic Divalent Cation on the Stability of Negative Silver Iodide Sol (with 1 figure) 45

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Weiss, Armin und *R. Frank*, Die Bedeutung der austauschfähigen Ionen für die Ausbildung der Gerüste in thixotropen Gelen (mit 10 Abbildungen in 21 Einzeldarstellungen und 8 Tabellen) 47

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 71 Abbildungen in 89 Einzeldarstellungen und 26 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Hanai, Tetsuya, Dielectric Properties of Emulsions. III. Dielectric Behavior of W/O Emulsions (with 5 figures in 6 details and 3 tables) 57

From Department of Applied Chemistry and Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Ishida, Yoichi, Masato Matsuo, Motowo Takayanagi and *Fujio Irie,* Dielectric Properties of Poly [3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane] (Penton) (with 2 figures) 62

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Pharmazeutisch-Chemischen Abteilung der Firma Dr. Madaus & Co. (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring)

Winkler, W. (Köln), Zur Frage der Stabilität des Saponins Aescin in methanolischer Lösung (Esterbildung) (mit 1 Abbildung) 63

Tagungsberichte

Hähnel, R. (Perth/Australien), Bericht über die Jahrestagung der Australischen Biochemischen Gesellschaft in Brisbane am 20. Mai 1961 64

Buchbesprechungen 65

Referate 70

Zeitschrift für Ernährungswissenschaft
Journal of Nutritional Sciences
Journal des Sciences de la Nutrition

Unter Mitwirkung namhafter in- und ausländischer Fachwissenschaftler
herausgegeben von Prof. Dr. Dr. **K. Lang**
Direktor des Universitätsinstitutes für physiologische Chemie Mainz

Die Zeitschrift erscheint vorerst viermal jährlich in einzeln berechneten Heften zu je etwa 60 bis 80 Seiten. 4 Hefte bilden einen Band. 1961 erscheint Band 2. Zwanglos erscheinende Supplementa, welche jeweils einem bestimmten Thema gewidmet sind*, ergänzen die Zeitschrift und werden den Beziehern automatisch im laufenden Abonnement mitgeliefert.

Soeben erschien Band 2, Heft 2 (Juli 1961): 78 Seiten mit 31 Abb. in 44 Einzeldarst. und 18 Tab. Abonnementspreis DM 12,—, Einzelpreis DM 14,—

Inhaltsübersicht:

H. Brune und *K. Günther*-Göttingen, Zur Frage der Wirksamkeit der Saponine als Antivitamin D

T. Gáti, F. Gelencér, L. Selmeci and *J. Sós*-Budapest, The role of the protein contents of food on Shay ulceration

W. Partmann-Karlsruhe, Aktivierung der ATP-Spaltung im Warm- und Kaltblütermuskel durch Gefrieren und mechanische Verletzung

H. Dam and *F. Christensen*-Copenhagen, Alimentary production of gallstones in hamsters IX

A. Hock und *H. Berger*-Berlin, Einfluß verschiedener Eiweißdiäten auf den ^{131}J-Einbau in die Schilddrüse der Ratte

A. Hock und *H. Weiß*-Berlin, Einfluß von Tetracyclinen auf den Stoffwechsel von ^{35}S-markiertem Methionin in verschiedenen Organen – sowie Buchbesprechungen.

*Supplementum 1: **Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels.** Herausgegeben von W. Auerswald-Wien. VIII, 156 Seiten mit 23 Abb. und 3 Tab. 1961. Abonnementspreis DM 30,—, Einzelpreis DM 36,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 177 Juli 1961 Heft 1

Aus dem Institut für Polymere, Marburg/Lahn

Permeation, Quellung und Diffusion in Polymeren

Diffusion in 6-Nylon (1. Teil)

Von F. H. Müller und E. Hellmuth)*

Mit 34 Abbildungen in 36 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

(Eingegangen am 1. September 1960)

1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Problemstellung

Die Diffusion kleiner Moleküle in festen oder gequollenen Polymeren ist ein Prozeß, der auf statistischen Platzwechseln beruht: der Diffusionskoeffizient ist um so größer, je häufiger Platzwechsel des Einzelmoleküls möglich werden. Die Häufigkeit der Platzwechsel für kleine Moleküle, die in eine polymere Struktur eingelagert sind, muß jedoch sehr eng mit den thermischen Umlagerungen des Polymeren, mit der Platzwechselkinetik und den thermischen Energieschwankungen im Polymeren zusammenhängen. D. h., unter Bedingungen, bei denen Eigenschaften, die von der Platzwechselkinetik des Polymeren bestimmt werden (dielektrische oder mechanische Relaxation), Besonderheiten aufweisen, sollte man Entsprechendes auch für die Diffusionskoeffizienten finden[1]).

Die Platzwechselkinetik ändert sich mit der Temperatur, aber ebenso ändern sich der Zustand und die Struktur des Polymeren mit der Temperatur.

So bedeutet die Suche nach Zusammenhängen von Diffusion und Relaxation zugleich eine Behandlung der Zusammenhänge von Diffusion und Struktur.

Derartige Zusammenhänge am Beispiel des 6-Nylon aufzuzeigen, ist Thema dieser Arbeit.

Das vorliegende experimentelle Material ist viel umfassender als das hier wiedergegebene. Neben der Diffusion in 6-Nylon wurde die Diffusion in anderen Polyamiden, einem Polyurethan, Terylen, Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid und in Mischpolymerisaten aus Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid und aus Vinylacetat mit Acrylsäure untersucht. Dabei wurde in den kristallinen Polymeren u. a. auch die Abhängigkeit der Diffusion vom Kristallisationsgrad beobachtet. Weiter wurde die Abhängigkeit der Diffusion von der thermischen und mechanischen Vorgeschichte (Tempern, Kaltverstrekken, Warmverformen) untersucht. Auch eine Beeinflussung des Permeationsstromes von Wasser durch elektrische Gleichfelder konnte festgestellt werden [Umkehreffekt zu der von *Chr. Fischer* und *F. H. Müller* (2) beobachteten Verknüpfung der Wasserpermeation mit elektrischen Strömen].

Eine Diskussion sämtlicher Meßergebnisse würde den Umfang einer einzelnen Arbeit weit überschreiten. Deshalb wurde diese Arbeit auf die Behandlung der Diffusion in 6-Nylon beschränkt. Die umfangreichen anderen Erfahrungen kommen jedoch darin zur Geltung, daß sie allgemeine Zusammenhänge erkennen ließen, die für die Diskussion der Diffusion in 6-Nylon sich als wertvoll erwiesen.

1.2 Einleitung

Diffusionskoeffizienten erhält man aus der zeitlichen Einstellung von Quellungen oder aus Messungen der Durchlässigkeit einer Folie, der Permeation.

Untersuchungen der Permeation von Gasen durch polymeres Material haben gezeigt, daß der Transportvorgang der permeierenden Moleküle im Inneren des Materials im allgemeinen ein echter Diffusionsprozeß ist[2]).

Um Aussagen über die Diffusion aus der Permeation einer Folie zu gewinnen, muß man den Vorgang in drei Schritte zerlegen:

1. Eintritt des Gases in die Probe
2. Diffusion in der Probe
3. Austritt aus der Probe.

Eine einfache quantitative Aussage über die Diffusion aus dem Permeationsvorgang ergibt sich nur dann, wenn der erste und dritte Schritt rasch gegenüber dem zweiten erfolgt, d. h. wenn die Diffusion allein zeitbestimmend ist.

*) Teil der Dissertation von *E. Hellmuth*, Marburg (D 4) 1960.

[1]) Das Problem des Zusammenhanges von Diffusion und Relaxation wurde schon in der vorangehenden Arbeit (Zitat 1) formuliert und an einem Fett belegt (Abb. 22).

[2]) Die Alternative einer Strömung durch Poren und Klüfte im Material tritt offensichtlich nur in besonderen Fällen auf, z. B. in Membranen, die mit geeignet geführten Trocknungs- und Fällungsprozessen hergestellt werden. *K. H. Maier* et al., Kolloid-Z. **135**, 31 (1954).

Die Gasdurchlässigkeit eines polymeren Stoffes steigt, wie man auf Grund dieser schon von *T. Graham* (1866) (3) gegebenen Zerlegung des Vorganges leicht erkennt, mit größeren Diffusionsgeschwindigkeiten und wachsender Löslichkeit des Gases im Material. Die Zusammenwirkung von Löslichkeit und Diffusion aber erlaubt physikalische Schlüsse aus der Permeation erst nach Auftrennung in die verschiedenen Faktoren zu ziehen, d. h. man muß die Löslichkeit aus anderen Messungen kennen, um die Permeationsmessungen auf Diffusion auszuwerten.

Die Zeit-Quellungskurven hingegen ergeben bei geeigneter graphischer Auftragung die Diffusionskoeffizienten unmittelbar.

Man gewinnt Diffusionskoeffizienten also auf dreierlei Art:

a) aus dem zeitlichen Einstellvorgang des Permeationsstromes (*Barrer*),

b) aus dem stationären Wert des Permeationsstromes, wenn man die Konzentrationsdifferenz in der Folie kennt. Letztere kann z. B. aus den Gleichgewichtsquellungsisothermen (Löslichkeit) entnommen werden[3]),

c) aus dem zeitlichen Verlauf der Quellung; bei diesem letzteren Verfahren können jedoch sowohl Absorptions- als auch Desorptionskurven als Funktion der Zeit verwendet werden. Die Methoden der Auswertung bestehen für den Anfangsverlauf und die Endeinstellung. So erhält man aus dieser Methode allein vier Werte, die identisch sein müßten.

2. Apparatives

2.1 Versuchsanordnung für die Messung der Diffusion von Wasser in Polymeren

Die Messung von Permeationsstrom und zeitlichem Verlauf der Quellung erfolgt gleichzeitig in einer registrierenden Apparatur, deren Prinzip Abb. 1 zeigt[4]).

Zur Messung dienten unter Verwendung elektronischer Methoden Waagesysteme, die im Vakuum arbeiten und an die hohe Anforderungen gestellt sein müssen. So war eine große Anzeigeempfindlichkeit und ebenso eine extreme Nullpunktskonstanz über sehr lange Zeiten (10 μg/Woche) erforderlich.

Der Permeationsstrom durch die Probe (Fläche F = 3,12 cm²) wurde durch unmittelbares Wägen des diffundierten Wassers, das an einem Trockenmittel adsorbiert wird, bestimmt (Waage W_p)[5]).

Die zeitliche Wasseraufnahme einer zweiten Probe vom selben Material wurde jeweils gleichzeitig mit der zweiten Waage W_Q bestimmt.

Beide Waagensysteme konnten durch einen elektronischen Zeitabschalter abwechselnd an das Verstärkersystem angeschlossen werden. Hierdurch genügte zur Registrierung ein einziger Schreiber (Askania Tintenschreiber). Die Empfindlichkeit der Systeme läßt sich im Verstärker und durch Vorwiderstände vor dem Galvanometersystem im Schreiber einstellen.

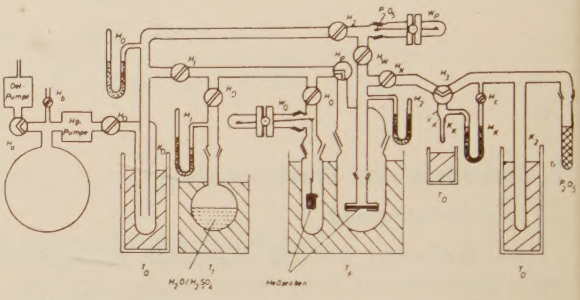


Abb. 1. Permeations- und Quellungsapparatur für Wasser

Untenstehende Tabelle zeigt die Empfindlichkeiten in μg/Skt. bei verschiedenen Verstärkerstufen und konstantem Vorwiderstand.

Tabelle 1

Verstärkerstufe	Quellungswaage μg/Skt.	Permeationswaage μg/Skt.
10	0,95	1,0
9	1,75	1,9
8	3,9	4,4
7	7,8	8,7
6	15,8	17,0
5	39	43,5

Durch Wahl des Vorwiderstands konnte die Empfindlichkeit der einzelnen Waagesysteme unabhängig voneinander jeweils auf das Doppelte oder die Hälfte verändert werden.

Die höchsten Empfindlichkeitsstufen konnten übrigens kaum ausgenutzt werden, da Temperaturänderungen von 0,2° C im Raum nur bei besonderen Vorsichtsmaßnahmen zuverlässige Wägungen unter 2 μg zulassen (verschiedene Ausdehnung der Metall- und Glasteile der Waagen).

Die Meßproben wurden durch einen Umlaufthermostaten in einem gemeinsamen Wasserbad temperiert (T_F). Außerdem wurde die Temperatur (T_1) des Wasserbades (zur Einstellung des Wasserdampfdruckes) durch einen zweiten *Höppler*-Thermostaten unabhängig konstant gehalten. (Dies war in sehr präziser Weise notwendig, da bereits geringe Wasserdampfdruckänderungen unter Umständen beträchtliche Quellungsänderungen hervorrufen können).

Praktisch erreichbar war eine Temperierung der Meßproben zwischen 10° C und 65° C. Der Wasserdampfdruck konnte in der Apparatur unterhalb des

[3]) Werden die Zeitkonstanten der Einstellprozesse in den Grenzflächen mit der des Diffusionsvorganges vergleichbar, so sind diese Fälle auch noch analysierbar, doch steigt die Zahl der zu bestimmenden Konstanten. Die notwendig werdende erhöhte Anzahl an Bestimmungsgleichungen ergibt sich z. B. durch Variation der Dicke der Meßproben: d. h. derartige Erscheinungen äußern sich vor allem durch anomale Dickenabhängigkeit der Permeation.

[4]) Genaue Beschreibung s. (1).

[5]) Für Vorversuche und gröbere Abschätzung des Permeationsstromes war zusätzlich eine Meßmöglichkeit nach der Ausfriermethode von *F. H. Müller* eingebaut (6).

Sättigungsdampfdruckes des Wassers bei der Raumtemperatur (25,0 ± 0,2° C), also auf maximal 23 torr eingestellt werden. Der Wasserdampfdruck wurde meist mit Salzlösungen eingestellt (hiermit war eine noch genauere Dampfdruckeinstellung möglich als über reinem Wasser durch alleinige Wahl einer Temperatur T_1).

Unterhalb der Raumtemperatur ließ sich somit der gesamte Bereich von p/p_s bis zur Sättigung einstellen. Bei höheren Temperaturen als 25° C dagegen verminderte sich der Einstellbereich der relativen Feuchte, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur der Proben liegt. Bei höheren Wasserdampfdrucken als 23 torr erfolgt an den Stellen der Glasapparatur, die nicht mit der Quellungs- und Permeationsprobe zugleich temperiert werden können, Kondensation des Wasserdampfes. Bei einer Temperatur von 65° C z. B. konnte die Feuchtigkeit nur zwischen 0 und 10% variiert werden.

2.2 Versuchsanordnung für Stickstoff

Zur Messung des Permeationsstromes von Stickstoff durch Folien wurde eine zusätzliche Apparatur aufgestellt.

Auf der einen Seite der Meßprobe konnte ein bestimmter Gasdruck eingestellt werden. Auf der anderen Seite wurde der Druckanstieg mit einem Mosermanometer bzw. einem Wärmeleitmanometer (aus NTC-Widerständen in Brückenschaltung aufgebaut) bestimmt. Eine Kühlfalle diente zur Trocknung der Probe; außerdem wurden in dieser auch andere kondensierbare Moleküle, die evtl. aus der Probe austraten, ausgefroren. Verwendet wurde Gas reinster Art aus Gaspipetten üblicher Art, im wesentlichen aber Stickstoff.

Die Folienhalterung wurde in einem Wasserbad temperiert. Sie war so konstruiert, daß weder Gas noch Luft durch die Seitenflächen der Probe in die Apparatur eindringen konnte (evakuierbarer Schutzring).

3. Auswertungen der Messungen und Bezeichnungen[6])

3.1 Quellung

3.1,1:

Quellwerte (Q) werden nachfolgend in g H_2O pro 100 g trockenem Polymeren angegeben.

Die Auftragung der Gleichgewichtswasseraufnahme (Q_∞) bei konstanter Temperatur – Quellungsisotherme – erfolgt in üblicher Weise gegen den relativen Wasserdampfdruck (Wasserdampfdruck p bezogen auf den Sättigungsdampfdruck p_s bei der Meßtemperatur).

3.1,2:

Aus der zeitlichen Gleichgewichts*einstellung* der Quellung können bei einfachen geometrischen Formen der Proben unter Annahme der *Fick*schen Gesetze Diffusionskoeffizienten berechnet werden (z. B. 4,5).

Für eine ausgedehnte dünne Platte (Dicke d), bei der Randeffekte vernachlässigt werden können, gilt bei *konstantem* Diffusionskoeffizienten:

$$\frac{Q(t)}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\left(e^{-y} + \frac{1}{9}\,e^{-9y} + \frac{1}{25}\,e^{-25y} + \dots\right)$$

mit

$$y = \pi^2 \cdot D \cdot \frac{t}{d^2},$$

D = Diffusionskoeffizient
t = Zeit.

[6]) Genaue Beschreibung s. (1).

Für $Q(t)/Q_\infty > 0{,}4$ können alle Glieder dieser Reihe bis auf das erste vernachlässigt werden. Man erhält dann:

$$\ln\left(1 - \frac{Q(t)}{Q_\infty}\right) = -y + \ln\frac{8}{\pi^2}.$$

Die logarithmische Darstellung der zeitlichen Wasseraufnahme ergibt bei Gültigkeit des Ansatzes eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden, die die Ordinate bei $\ln 8/\pi^2$ schneiden, erhält man y und damit die Diffusionskoeffizienten.

Im Bereich $Q(t)/Q_\infty < 0{,}6$ gilt eine andere Näherung:

$$\frac{Q(t)}{Q_\infty} = \sqrt{\frac{16D}{\pi}\,\frac{t}{d^2}}.$$

Für diese liefert die Auftragung von

$$\left(\frac{Q(t)}{Q_\infty}\right)^2 = A \cdot D \cdot \frac{t}{d^2}$$

aus der Steigung den Diffusionskoeffizienten.

Wie die letzten Gleichungen zeigen, ist es zweckmäßig, den Quellungsverlauf als Funktion von t/d^2 zu betrachten.

Quellungskurven enthalten daher im folgenden neben den Zeiteinheiten auch die Intervalle aus Zeit geteilt durch das Quadrat der Dicke der Proben eingetragen. Dabei empfiehlt es sich, diese Intervalle in

$$10^{-8}\ \text{sec cm}^{-2} = \text{sec}\ \mu^{-2}$$

zu unterteilen.

3.2 Permeation

Bei den Durchlässigkeitsmessungen werden folgende Begriffe gebraucht:

c Konzentration

I Diffusions- bzw. Permeationsstrom

$J = \dfrac{I}{F}$ Diffusions- bzw. Permeationsstromdichte

$P = \dfrac{I\,d}{F}$ dickennormierte Stromdichte, wobei d die Dicke und F die Fläche der Probe ist

$P^0 = \dfrac{P}{\Delta p}$ Permeationskoeffizient, hier bedeutet Δp die Druckdifferenz in den angrenzenden Gasphasen.

Die Einheiten werden im cgs-System unter Anwendung von torr als Druckeinheit ausgedrückt.

Aus Permeationsstrom und Gleichgewichtsquellung ergeben sich nach den *Fick*schen Gesetzen mittlere Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$.

$$\bar{D} = \frac{P}{\Delta c}.$$

Dabei ist Δc die Konzentrationsdifferenz zwischen den Oberflächen.

Die Konzentration [g/cm³] in den Oberflächenschichten wird aus der Gleichgewichtsquellung Q_∞ entnommen:

$c = \varrho \cdot Q_\infty$ mit ϱ = Dichte des Polymeren (Volumenänderungen bei der Quellung werden in erster Näherung nicht berücksichtigt. Es genügt dann, die Dichte des trockenen Polymeren zu erkennen. Zur genaueren Berechnung ist die Dichte des Polymeren als Funktion des Wassergehaltes erforderlich.)

Aus dem Anlaufvorgang des Permeationsstromes folgt die Induktionszeit L und damit für einen Diffusionskoeffizienten D' (4):

$$L = \frac{d^2}{D'} \cdot \frac{1}{c_1 - c_2}\left(\frac{c_1}{6} + \frac{c_2}{3} - \frac{c_0}{3}\right)$$

mit

c_0: Konzentration in der Folie zu Beginn der Messung

und

c_1 und c_2: Konzentrationen an den Oberflächen der Probe der Dicke d,

bzw., falls bei Beginn der Messung die Konzentration in der Folie gleich Null, wenn c_2 ebenfalls Null ist:

$$D' = \frac{d^2}{6\,L}\,.$$

3.3 Fehlerbetrachtungen

Eine allgemeine Fehlerbetrachtung für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist nicht möglich. Daher seien hier nur die Fehlermöglichkeiten aufgezählt. Im allgemeinen kann der Fehler unter 10% (unter 5% bei Auswertung der Zeit-Quellungskurven) gehalten werden.

1. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Permeations- und Gleichgewichtsquellungsmessung aus den Gleichungen

$$P = -D\,(T, c)\,\Delta c$$

und

$$c = f\,(T, p) \text{ bzw. } c = f\,(p/p_s)\,.$$

Bestimmungsgröße	Fehlermöglichkeit
Permeationsstrom I folgt aus:	
Gewichtsänderung (Permeationswaage)	bei richtig eingestellter Verstärkerstufe ± 3%
und Zeit (Registrierstreifen)	bei günstiger Schreibgeschwindigkeit ± 1%
Druckdifferenz Δp	Druck auf ± 0,1 torr abzulesen, evtl. aus Tabellen zu entnehmen
Konzentrationsdifferenz Δc (Quellungsisotherme), aufgenommen mit Quellungswaage	bei günstiger Verstärkerstufe ± 3%
Temperatur der Meßproben besonders bei $p \sim p_s$	*Höppler*-Thermostat ± 0,05° C
Dicke der Meßprobe	mit Mikrometerschraube auf ± 0,0015 mm meßbar. Schwankung der Dicke muß berücksichtigt werden.

Einige Fehler entfallen, wenn gleichzeitig durchgeführte Permeations- und Quellungsmessungen zur Berechnung herangezogen werden.

Bei dieser Bestimmungsmethode geht die Eichung der Waagen mit in die Fehlerbreite ein, da Absolutmessungen herangezogen werden müssen.

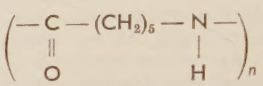
2. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus Zeitquellungskurven

Bestimmungsgröße	Fehlermöglichkeit
relative Gewichtsänderung einschließlich Umrechnung	bei günstiger Verstärkerstufe ± 3%
Registrierzeit	günstige Schreibgeschwindigkeit ± 1%
Dicke der Meßprobe	siehe oben

Hier geht die Eichung der Quellungswaage nicht mit in die Fehlerbreite ein.

4. Experimentelle Ergebnisse

Untersucht wurden Folien der Farbenfabriken Bayer, Uerdingen, aus Polycaprolaktam (6-Nylon)



(Handelsname: Durethan DK) in bezug auf Diffusion von Wasser und Stickstoff im Temperaturbereich zwischen 15 und 65° C in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

Es ist zweckmäßig, die Ergebnisse nacheinander und für Wasser und Stickstoff getrennt als Funktion

a) der Temperatur T bzw. $1/T$ und

b) der Konzentration zu bringen.

4.1 Diffusion von Wasser als Funktion der Temperatur von Wasser in 6-Nylon

Wenn man die Abhängigkeit der Diffusion des Wassers in 6-Nylonfolien von der Temperatur diskutieren will, so müssen die Diffusionskoeffizienten *bei den verschiedenen Temperaturen für konstante Wasserkonzentrationen bzw. -konzentrationsdifferenzen in* den Folien ausgewählt werden, *da die Diffusionskoeffizienten stark von der Wasserkonzentration* im Polymeren beeinflußt werden können.

Werden 6-Nylonfolien in der Quellungswaage auf ihre Gleichgewichtsquellwerte in Wasserdampf über gesättigter Lithiumchlorid-Lösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht, so ergeben sich die Meßpunkte der Abb. 2. Folie und Salzlösung wurden bei diesen Messungen auf gleicher Temperatur gehalten.

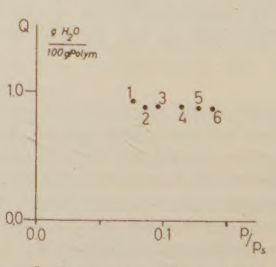


Abb. 2. Wasseraufnahme von 6-Nylon bei verschiedenen Temperaturen (1: 14,5° C; 2: 26,0° C; 3: 34,8° C; 4: 43,2° C; 5: 52,3° C; 6: 59,6° C)

Obwohl sich also der relative Dampfdruck des Wassers über Lithiumchlorid-Lösung mit steigender Temperatur erhöht, bleibt die Gleichgewichtskonzentration des Wassers im

6-Nylon innerhalb erstaunlich enger Grenzen konstant[7]).

Bei dieser Versuchsreihe wurden die Meßzellen für Quellung und Permeation sowie die Salzlösung auf jeweils derselben Temperatur gehalten. Auf der „feuchten Seite" der Folienoberfläche, der Folien in der Zelle, stellt sich somit bei den verschiedenen Temperaturen im Gleichgewicht stets die gleiche Wasserkonzentration ein[9]). Da auf der „trokkenen Seite" der Permeationsprobe die Wasserkonzentration vernachlässigbar klein bleibt, ergibt sich somit der Permeationsstrom als Funktion der Temperatur *mit der gewünschten Nebenbedingung einer konstanten Konzentrationsdifferenz* zwischen den beiden Oberflächen des Materials.

Die normierten Permeationsstromdichten

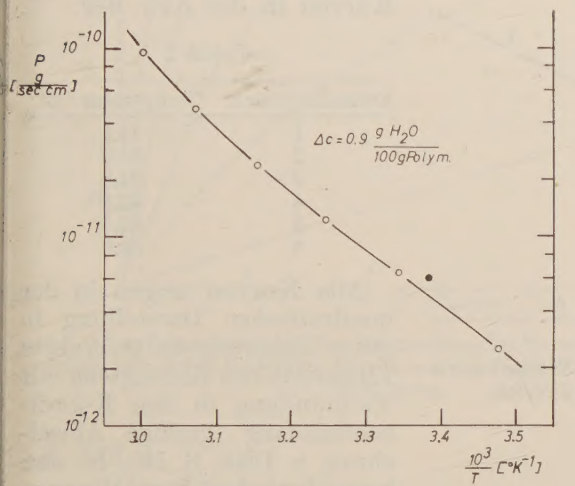


Abb. 3. Permeationsstromdichten $P = f(1/T)$[8]) Δc = const., Wasser in 6-Nylon. (Ausgefüllter Meßpunkt aus Abb. 19 entnommen)

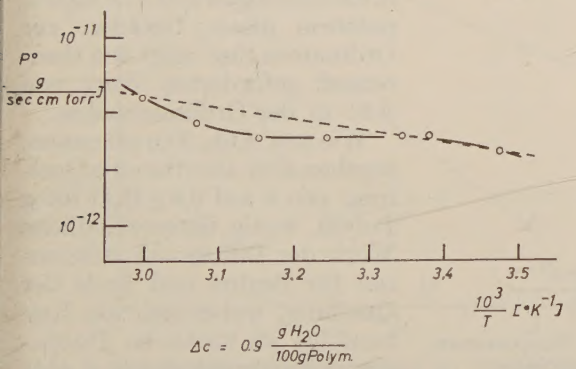


Abb. 4. Permeationskoeffizienten $P^0 = f(1/T)$ Δc = const., Wasser in 6-Nylon. (Ausgefüllter Meßpunkt s. Abb. 20; gestrichelte Gerade s. Abschn. 5.3)

[7]) Der Sättigungswasserdampfdruck wurde aus Tabellen entnommen. Die Wasserdampfdruckkurve der Salzlösung wurde während der Versuche bestimmt. Einige Punkte konnten mit Literaturwerten verglichen werden.

[8]) Bei der Berechnung der normierten Stromdichten aus den registrierten Permeationsströmen wurden die bei Zimmertemperatur gemessenen Dicken der Folien eingeführt. Eine Temperaturabhängigkeit der Dicke wurde also nicht berücksichtigt, da nur Änderungen um ca. 1% auftreten, die innerhalb der Fehlergrenzen zu vernachlässigen sind.

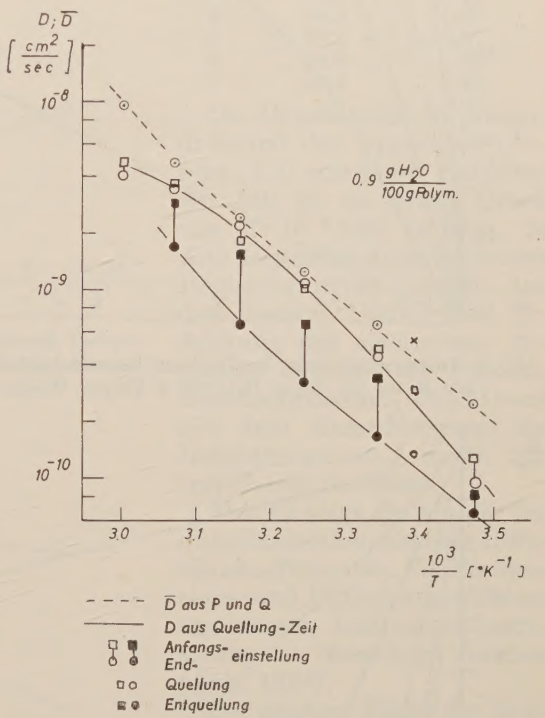


Abb. 5. Diffusionskoeffizienten $D = f(1/T)$, c = const., $\bar{D} = f(1/T)$, Δc = const. Wasser in 6-Nylon (Meßpunkte bei $1/T$ 3,38, s. Abb. 18)

$P = I\ d/F$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur ergeben in logarithmischer Darstellung in erster Näherung eine Gerade.

Die Permeationsstromdichten P sind, da das Konzentrationsgefälle konstant war, den mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ ($\bar{D} = P/\Delta c$) proportional. Die berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5 gestrichelt eingezeichnet.

Meist werden in der Literatur die Permeationsdaten auf die *Druckdifferenz* vor und hinter der Folie, d. h. auf *Konzentrationen im Gasraum*, bezogen. In dieser Weise

[9]) Anomalien der Permeation mit der Dicke, wie sie bei Polystyrol beobachtet wurden, konnten in diesem Falle nicht festgestellt werden, wie Kontrollmessungen bei Zimmertemperatur mit Folien anderer Dicke zeigten.

aus der gleichen Messung ermittelte $P^0 = P/\Delta p$ zeigen, anders als die Permeationsstromdichten und die mittleren Diffusionskoeffizienten, nur eine geringe Temperaturabhängigkeit (Abb. 4). Zwischen 25° und 45° C tritt sogar keine merkliche Veränderung auf.

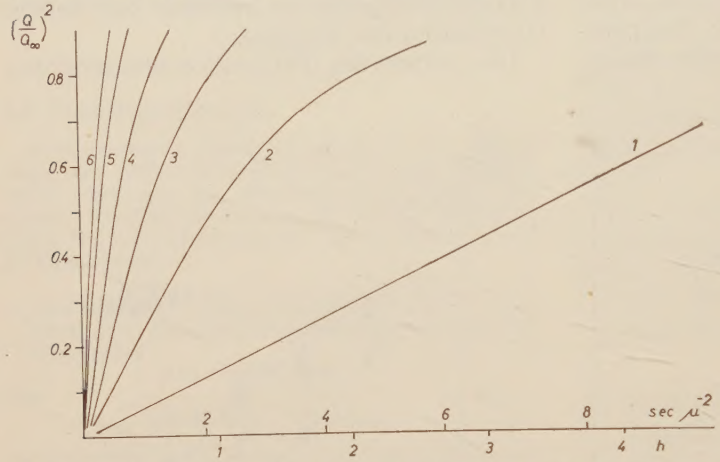


Abb. 6. Anfangseinstellung der Quellung bei verschiedenen Temperaturen von 0 auf ca. 0,9 g H_2O/100 g Polym. Wasser in 6-Nylon

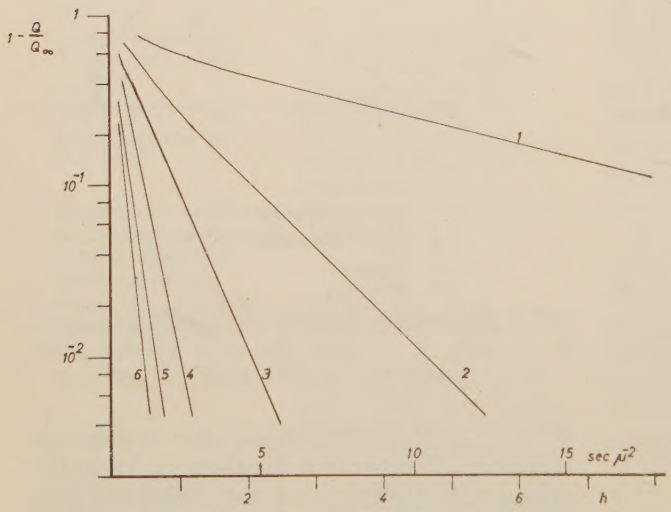


Abb. 7. Endeinstellung der Quellung bei verschiedenen Temperaturen von 0 auf ca. 0,9 g H_2O/100 g Polym. Wasser in 6-Nylon

Man kann Diffusionskoeffizienten auch aus den Zeit-Quellungskurven ermitteln. In Abb. 5 sind außer den Diffusionskoeffizienten aus stationärer Permeation die vier Werte aus dem Zeitverlauf der Quellung und Entquellung hinzugefügt, je ein Wert zu Beginn und zu Ende des Vorgangs der Quellung und der Entquellung.

Für jede Temperatur *sollten diese fünf Werte* eigentlich *übereinstimmen.*

Es bleibt an sich Aufgabe der Diskussion, diese Unterschiede aufzuklären. Hier soll nur festgestellt werden, wieso es trotz dieser Diskrepanzen berechtigt erscheint, die Quellungsmessungen auf Grund der Gleichungen von Abschnitt 3 auszuwerten.

In den Abb. 6–9 werden die Quellungskurven im einzelnen gezeigt. Man erkennt aus ihrem Verlauf, daß sie den Voraussetzungen für die Auswertung genügen[10]).

Tabelle zur Bezeichnung der Kurven in den Abb. 6–9:

Tabelle 2

Versuchsnummer	Temperatur ° C
1	14,5
2	26,0
3	34,8
4	43,2
5	52,3
6	59,6

Alle Kurven zeigen in der quadratischen Darstellung in guter Näherung die geforderte Linearität des Anfangteils mit Einmündung in den Koordinatenanfang (geringe Abweichung s. Disk. S. 16). In den logarithmischen Darstellungen für die Endeinstellung erkennt man aus den linearen Bereichen die exponentielle Einmündung in das Gleichgewicht. Die Extrapolation dieser Geraden zur Ordinatenachse zeigt den theoretisch geforderten Wert von 0,81 in der Ordinatenachse.

Wie aus Abb. 5 zu erkennen, ergeben sich also für eine Quellung von 0 auf 0,9 g H_2O/100 g Polym. wenig unterschiedliche Werte der Diffusionskoeffizienten für Beginn und Ende der Quellung, wobei sich die Reihenfolge im mittleren Temperaturbereich umkehrt und dort so liegt, wie sie eigentlich auf Grund der später gezeigten Konzentrationsabhängigkeit immer erwartet werden müßte.

Bei den Entquellungskurven sind die Unterschiede der berechneten Diffusionskoeffizienten wesentlich größer, und die Werte der Diffusion für das Ende der Trock-

[10]) In der Literatur wird in der letzten Zeit über „un-Fickian-Diffusion" berichtet. In diesen Fällen treten u. a. deutliche Anomalien in der Zeit-Quellungskurve auf. Auch bei eigenen Messungen an anderen Substanzen fanden wir z. B. *s*-Formen etc., deren Ausdeutung weitere zusätzliche Komplikationen bringt und daher an anderem Ort gegeben werden soll.

nung liegen niedriger. Dieses Verhalten deutet auf eine beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten hin[11]).

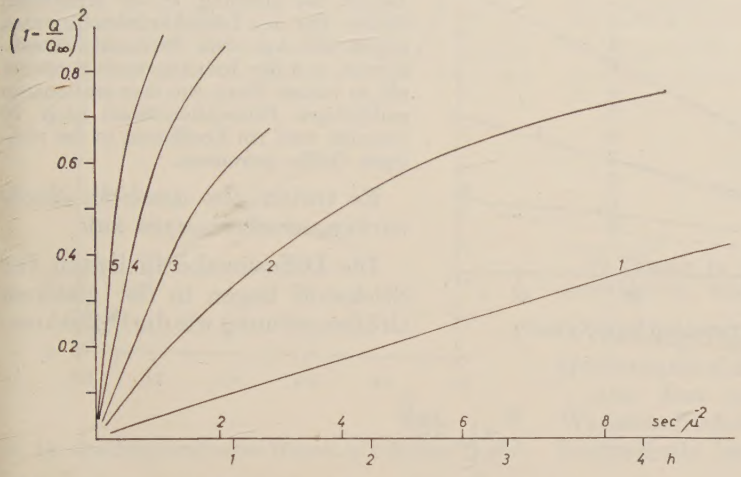


Abb. 8. Anfangseinstellung der Entquellung bei verschiedenen Temperaturen von 0,9 g H_2O/100 g Polym. auf 0 g H_2O/100 g Polym. Wasser in 6-Nylon

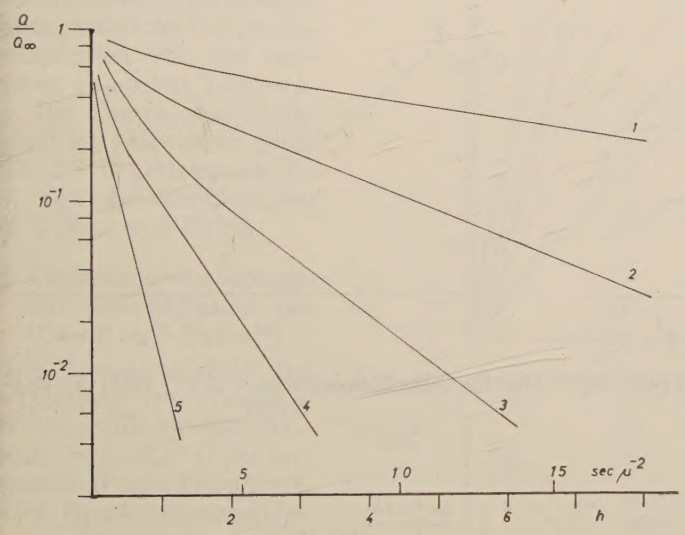


Abb. 9. Endeinstellung der Entquellung bei verschiedenen Temperaturen von 0,9 auf 0 g H_2O/100 g Polym. Wasser in 6-Nylon

Der Gang der Diffusionskoeffizienten aus der Permeation und den Endwerten der Entquellung ist praktisch derselbe, während die anderen Werte aus der Quellung eine andere Temperaturabhängigkeit zeigen.

[11]) Bei den Entquellungsmessungen wurde folgende Anomalie beobachtet: die Folie entquillt bei den Meßtemperaturen nicht vollständig. Nach der Temperaturerhöhung für die nächste Messung wurde jeweils noch eine weitere Wasserabgabe von etwa 0,05 g H_2O/100 g Polym. beobachtet.

4.2 Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Stickstoff in 6-Nylon

Die nächste Tabelle zeigt Messungen der Diffusion von Stickstoff durch 6-Nylonfolien:

Tabelle 3

Versuch	Temperatur t° C	Druckdifferenz Δp [torr]
1	25,0	105
2	61,9	86
3	49,0	93
4	38,2	91
5	29,8	91
6	15,0	91
7	57,3	90

Der Druckanstieg im Niederdruckteil der Apparatur (Abschn. 2.2) wurde als Funktion der Zeit bis zu einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ torr verfolgt. In Abb. 10 werden Ausschnitte aus Registrierkurven gezeigt. Aus dem linearen Anstieg nach Erreichung des stationären Zustandes wurden die Permeationskoeffizienten (Abb. 11) und aus dem Anlaufvorgang die Induktionszeiten L durch Extrapolation ermittelt.

Abb. 12 zeigt die aus der Induktionszeit berechneten Diffusionskoeffizienten. Aus Permeations- und Diffusionskoeffizienten können Löslichkeitskoeffizienten s berechnet werden (Abb. 13)[12]).

Der relative Fehler der Meßpunkte in den Abb. 11–13 beträgt $\pm$ 5%. Der Absolutwert der Permeationskoeffizienten ist nur auf $\pm$ 20% bekannt.

Auf einige Einzelheiten dieser Messungen sei noch näher eingegangen:

Versuch 2 (61,9° C) wurde mehrmals wiederholt. Bei der ersten Messung ergab sich während der ersten 5 Stunden eine größere Durchlässigkeit und auch eine kleinere Induktionszeit (d.h. größerer Diffusionskoeffizient). Bei weiteren Versuchen bei dieser Temperatur wurde nur noch ein geringer Abfall des Permeationsstroms nach längeren Versuchszeiten beobachtet.

Der Permeationskoeffizient ändert sich beim *ersten* Versuch von

$3{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr

nach 5 h auf $2{,}6 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr und nach 12 h auf $2{,}3 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr,

[12]) Diese aus den experimentellen Werten der Diffusionskoeffizienten und der Permeationsstromdichten berechneten Löslichkeitskoeffizienten haben keine reelle Bedeutung (s. Abschn. 5.5).

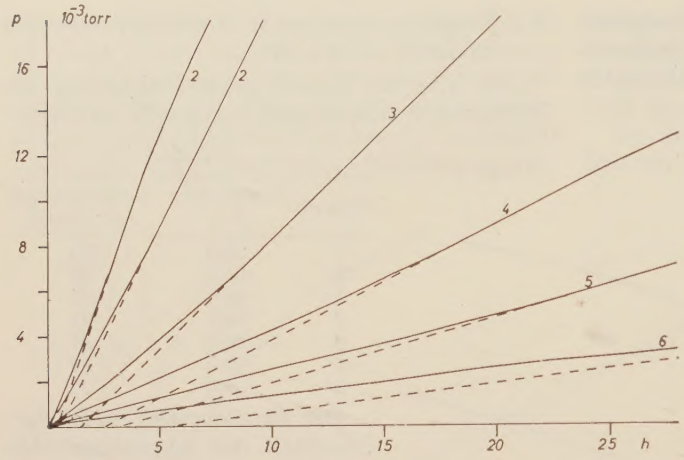


Abb. 10. Druckanstieg im Niederdruckteil N_2/6-Nylon[13])

koeffizienten (Abb. 11). Danach erhöhte sich die Durchlässigkeit langsam und erreichte nach 20 Stunden einen Wert, der mit der vorhergehenden Versuchsreihe übereinstimmte. Der Diffusionskoeffizient folgte aus der Induktionszeit, also zu Beginn der Messung, in der erwarteten Größe. Für den Löslichkeitskoeffizienten ergibt sich aus dem Permeationskoeffizienten und der Induktionszeit zunächst ein zu kleiner Wert. Aus dem stationären endgültigen Permeationsstrom nach 20 Stunden wird ein Koeffizient in der richtigen Größe gewonnen.

Es treten *also deutliche Nachwirkungserscheinungen* auf.

Die Diffusionskoeffizienten für Stickstoff liegen in der gleichen Größenordnung wie die Diffusions-

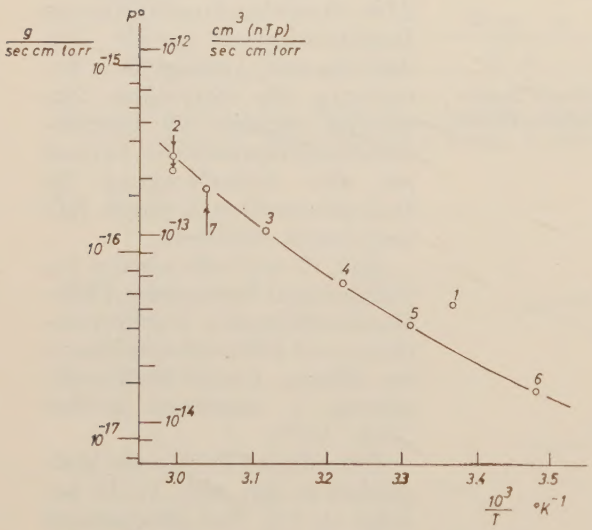


Abb. 11. Permeationskoeffizienten $P^0 = f(1/T)$ N_2 durch 6-Nylon

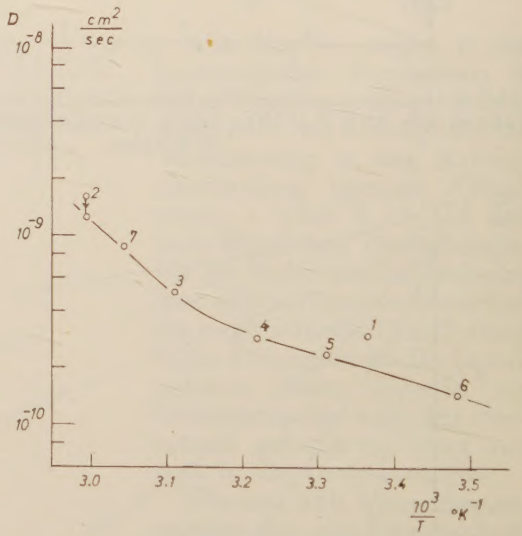


Abb. 12. Diffusionskoeffizienten $D = f(1/T)$ N_2 in 6-Nylon

beim *zweiten* Versuch von

$2{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr

nach 12 h auf $2{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr,

beim *dritten* Versuch von

$2{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr

nach 20 h auf $2{,}0 \cdot 10^{-13}$ cm³ (n.T.p.)/sec · cm · torr.

Zuerst durchgeführte Messungen bei 25° C (Versuch 1) zeigen größere Permeations- und größere Diffusionskoeffizienten.

Die nach der Versuchsreihe (2–6) durchgeführten Messungen bei 57,3° C (Versuch 7) ergaben während der ersten sieben Stunden einen kleineren Permeations-

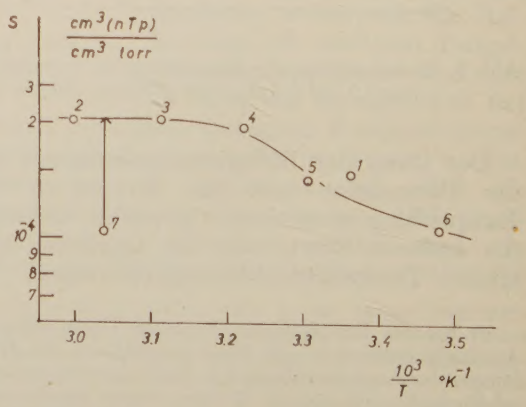


Abb. 13. Löslichkeits-Koeffizienten $s = f(1/T)$ N_2 in 6-Nylon

[13]) Die Abbildung zeigt z. T. nur den Beginn der Versuche, so daß die Einzeichnung der gestrichelten Geraden auch in den Meßkurven 4 bis 6 sichergestellt ist. Im übrigen entspricht die gestrichelte Extrapolation der Meßgenauigkeit, nur in der Wiedergabe der Extrapolation in dieser Abbildung kommt dies nicht zum Ausdruck.

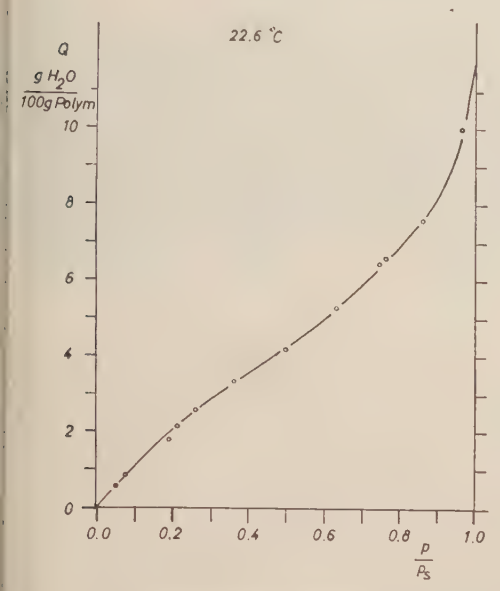


Abb. 14. Quellungsisotherme Wasser in 6-Nylon 22,6° C

Hierbei ist:

Tabelle 4

Versuchs-Nr.	Wasserdampfdruck torr	Wasserkonzentration g H_2O/100 g Polym.
1a*), b	0,0– 1,5	0,0 – 0,84
2	1,5– 3,8	0,84– 1,72
3	4,2– 5,2	2,16– 2,53
4	5,2– 7,2	2,53– 3,32
5	7,2–10,0	3,32– 4,19
6	10,0–12,6	4,19– 5,28
7	12,6–15,2	5,28– 6,57
9	14,9–17,2	6,46– 8,55
10	17,2–19,2	8,55–11,0
8	0,0–14,9	0,0 – 6,46

*) Versuch 1a wurde nicht in die Abbildungen eingezeichnet (s. weiter unten).

Die endgültig erreichten Quellwerte, die die Quellungsisotherme ergeben, zeigt Abb. 14: *Aus dem zeitlichen Einstellvorgang* der Wasseraufnahme bei jedem neuen Quellungsschritt lassen sich *Diffusionskoeffizien-*

koeffizienten von Wasser in 6-Nylon. Auch hier ergibt sich eine etwa exponentielle Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der reziproken absoluten Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch vor allem unter 35° C geringer als die der Diffusionskoeffizienten von Wasser in 6-Nylon.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion von Wasser in 6-Nylon[14])

Die *Durchlässigkeit* und die Quellung von Wasser in 6-Nylon wurde *bei einer Temperatur* von 22,6° C *für verschiedene Wasserdampfdrucke* bzw. Druckdifferenzen bestimmt. Der Wasserdampfdruck wurde bei der konstanten Meßtemperatur der Proben jeweils nach dem Einstellen der Gleichgewichtswerte schrittweise erhöht.

[14]) Eine Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Polymeren ist nach den Angaben der Literatur nicht zu erwarten. Messungen bei Zimmertemperatur für verschiedene Konzentrationsdifferenzen ergaben tatsächlich übereinstimmende Werte für die Diffusionskoeffizienten.

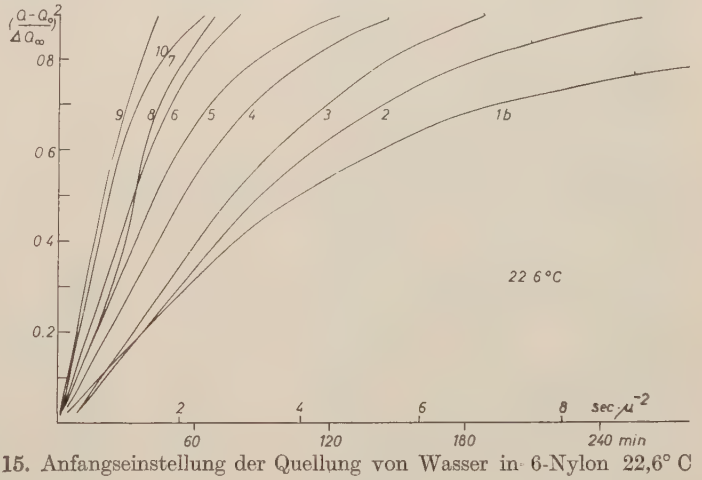


Abb. 15. Anfangseinstellung der Quellung von Wasser in 6-Nylon 22,6° C

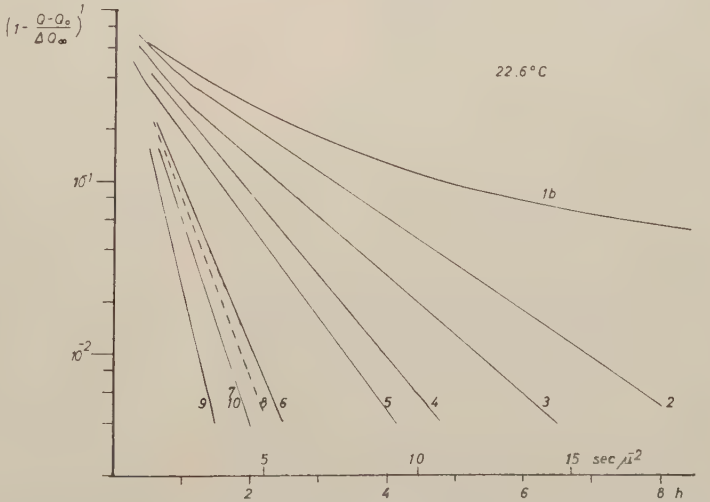


Abb. 16. Endeinstellung der Quellung von Wasser in 6-Nylon 22,6° C

ten berechnen, und zwar jeweils die Diffusionskoeffizienten für diejenige Wasserkonzentration, die sich schließlich im Gleichgewicht einstellt.

Die zu einer solchen Auswertung auf Diffusionskoeffizienten umgezeichneten Quellungskurven werden für den Anfangs- und Endverlauf in Abb. 15 und 16 wiedergegeben.

Die Auftragung zeigt nach den Ordinatenachsen hin den verlangten linearen Teil mit Einmündung in den Nullpunkt bzw. die extrapolierte Fortsetzung auf 0,81. Bei der Endeinstellung für Versuch 1b vermißt man jedoch den linearen Gang. Die Endeinstellung erfolgt sehr langsam (Abb. 16, Versuch 1b). Der Verlauf dieser Kurve läßt also keine exakte Berechnung eines Diffusionskoeffizienten zu. Aus der Steigung zwischen 4 bis 6 Stunden wurde jedoch ein mittlerer Koeffizient als Näherungswert versuchsweise berechnet.

Außerdem ändert sich die Neigung der linearen Bereiche der Kurven monoton, wenn man die Versuche 7 und 10 aus den Betrachtungen zunächst ausläßt: bei größerer Anfangsgleichgewichtsquellung erfolgt also die Wasseraufnahme schneller.

Mit Annäherung an den höchsten Wassergehalt dagegen nimmt die Neigung wieder ab (Versuch 10): hier erfolgt die Wasseraufnahme trotz steigender Konzentration wieder langsamer.

Einer besonderen Erwähnung bedarf der unterschiedliche Verlauf der Versuche 7 und 8. Diese führen im Gleichgewicht zu etwa gleichen Wasserkonzentrationen.

Anomalien. Die Versuche 1a und 1b unterscheiden sich in der Vorbehandlung der Folie.

In Versuch a wurde die Probe erstmals nach einer Trocknung bei 60° C gequollen; während in Versuch b die Wasseraufnahme nach einer Entquellung bei der gleichen Temperatur verfolgt wurde. Die Meßprobe (175 mg trockenes 6-Nylon) zeigte beim ersten Quellversuch nach der Trocknung bei 60° C eine Gewichtszunahme um 2,80 mg. Bei der folgenden Entquellung

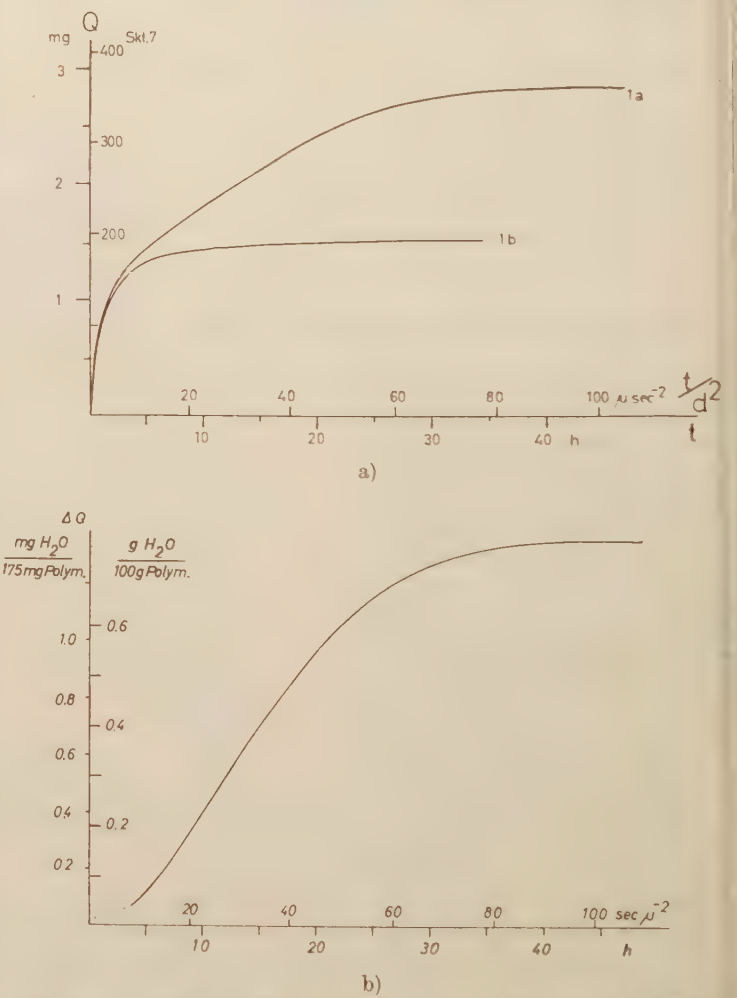


Abb. 17. Quellung von Wasser in 6-Nylon (nach Trocknung bei 60° C) 22,6° C, $p/p_s = 0{,}075$. a) Quellungsverlauf *a* und *b*. b) Differenzen der Quellungskurven *a* und *b*. (Man beachte den Verlauf bei kleineren Zeiten)

Bei Versuch 8 erfolgt die Quellung in einer großen Stufe, vom wasserfreien Zustand der Probe aus. Der anomale Verlauf der Anfangsquellung erklärt sich durch diese Tatsache. Man sieht, daß man nach 25 min. die gleiche Wasseraufnahmegeschwindigkeit erhält wie bei Versuch 7. Tatsächlich erfolgt die Endeinstellung bei Versuch 8 nur wenig langsamer als bei Versuch 7: im Inneren der Folie herrscht bei Versuch 8 noch immer eine geringere Wasserkonzentration als bei Versuch 7.

Die Quellungsmessungen 1a und 1b bei der relativen Feuchte $p/p_s = 0{,}075$ zeigen

wurde eine Gewichtsabnahme um 2,34 mg beobachtet, während bei der zweiten Quellung 1,47 mg Wasser im Gleichgewicht wieder aufgenommen wurden[15]). Das entspricht den folgenden Werten:

1. Quellung	Q	$= 1{,}60$	g H_2O/100 g Polym.
Entquellung	EQ	$= 1{,}38$	g H_2O/100 g Polym.
2. Quellung	Q	$= 0{,}838$	g H_2O/100 g Polym.

In Abb. 17 wird der zeitliche Verlauf der beiden Quellungsversuche gezeigt. Aus dem Zeit-Quellungs-

[15]) Man vgl. hierzu die Anm. 11.

verhalten des ersten Versuches können keine Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

Wertet man nun die Quellungskurven aus den Abb. 15 und 16 auf Diffusionskoeffizienten als Funktion der Gleichgewichtsquellung aus, so ergibt sich Abb. 18. Aus der Anfangseinstellung (Quadrate) ergeben sich zum Teil größere Diffusionskoeffizienten als aus der Endeinstellung (Kreise).

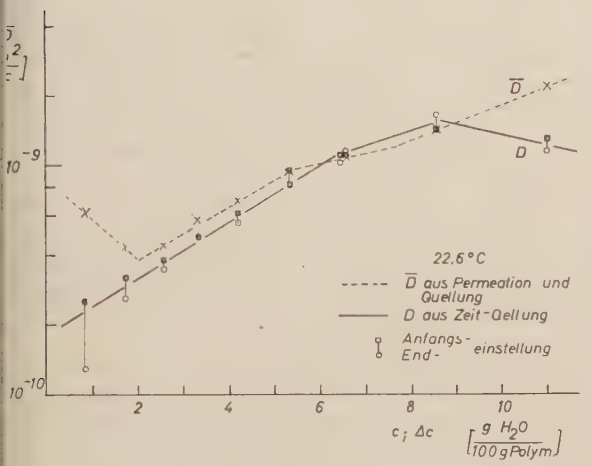


Abb. 18. Diffusionskoeffizienten $D = f(c)$, $T = 22{,}6°C$, $\bar{D} = f(\Delta c)$, $T = 22{,}6°$ C. Wasser in 6-Nylon

Wenn man die Konzentrationsabhängigkeit, wie sie aus Abb. 18 folgt, voraussetzt, würde man normalerweise das umgekehrte Verhalten erwarten, wie es ab 5 g H_2O/100 g Polym. ja auch auftritt.

Auch aus der Permeation lassen sich durch Variation der Druckdifferenzen an der Folie Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion gewinnen. Dickennormierte Permeationsstromdichten P, die bei den verschiedenen Wasserdampfdruckdifferenzen in der Folie bestimmt wurden, werden in Abb. 19 als Funktion der Konzentrationsdifferenz dargestellt.

Abb. 20 zeigt die hieraus berechneten Permeationskoeffizienten, die auf die an der Folie liegende Druckdifferenz bezogen werden.

Aus Permeationsstromdichte und der Quellung wurden mittlere Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ berechnet[16]). Diese Koeffizienten sind in Abb. 18 gestrichelt eingezeichnet. Bei geringer Wasserkonzentration ergeben sich größere Diffusionskoeffizienten als aus dem zeitlichen Verlauf der Quellung, während bei höheren Konzentrationen eine gute Übereinstimmung der auf verschiedene Weise gewonnenen Diffusionskoeffizienten vorliegt.

[16]) Neben dieser vorläufigen Auswertung läßt sich eine strengere durchführen, die exaktere Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeiten gibt (s. Diskussion 5.3).

5. Diskussion

Bei den vorangehend mitgeteilten Ergebnissen ist zwischen *experimentell bestimmten* Größen und hieraus *berechneten* zu unterscheiden.

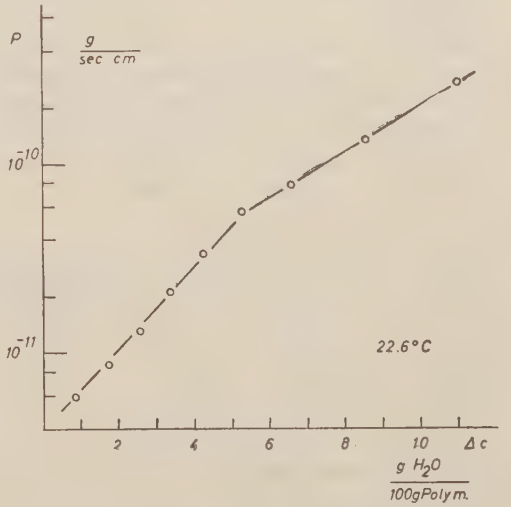


Abb. 19. Permeationsstromdichten, $P = (\Delta c)$, $T = 22{,}6°$ C. Wasser in 6-Nylon

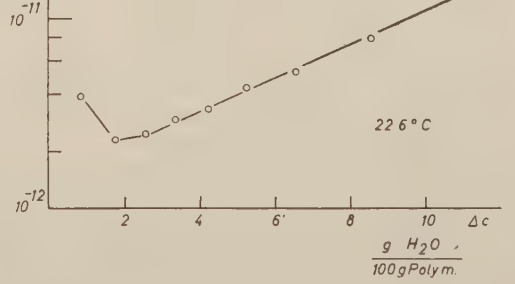


Abb. 20. Permeationskoeffizienten $P^0 = f(\Delta c)$, $T = 22{,}6°$ C. Wasser durch 6-Nylon

Zunächst seien die direkten Meßgrößen: die Gleichgewichtsquellwerte, Permeationsströme und die hierbei beobachteten zeitlichen Einstellvorgänge diskutiert.

Die aus diesem Vorgang berechneten Diffusionskoeffizienten werden anschließend analysiert.

Permeation und zeitliche Einstellung der Quellung bzw. des Permeationsstromes werden durch „Ausgleichvorgänge" für Konzen-

trationsdifferenzen fremder Moleküle im Material hervorgerufen. Bei Anwendung einfacher Gesetze für diese Ausgleichserscheinungen (z. B. der *Fick*schen Gesetze) können somit Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Da die Anwendung der *Fick*schen Gesetze streng nur für homogene Systeme, wie z. B. Flüssigkeiten, erlaubt ist, stellen die so gewonnenen Koeffizienten zunächst nur beschreibende Größen für die beobachteten Effekte dar.

Es bleibt also Aufgabe einer folgenden Arbeit, zu versuchen, aus diesen berechneten Koeffizienten ein Bild zu entwickeln, das die Vorgänge der Diffusion in Polymeren möglichst geschlossen und in Übereinstimmung mit anderen Erfahrungen darstellt.

5.1 Gleichgewichtsquellwerte

Die in Abb. 14 dargestellte Quellungsisotherme (Gleichgewichtswerte von Wasser in 6-Nylon) für 22,6° C zeigt den aus der Literatur bekannten typisch s-förmigen Verlauf.

Qualitativ kann dieser Verlauf auf Grund des folgenden Bildes beschrieben werden:

Die Säureamidgruppen stellen für die Wasseranlagerung energetisch begünstigte Zentren dar, doch liegen diese Gruppen in den verschiedenen Nylonarten (7), wie auch durch ultrarotspektroskopische Untersuchungen festgestellt ist, praktisch zunächst nicht frei vor, sondern sind gegenseitig durch Wasserstoffbrücken weitgehend abgesättigt.

Im ersten steilen Anstieg der Quellungsisotherme wird das eintretende Wasser zunächst an jene Gruppen angelagert, die ihre gegenseitige Absättigung besonders leicht lösen können. Mit größer werdendem Wassergehalt und durch vergrößerte Kettenbeweglichkeit bilden sich durch Lösen weiterer Wasserstoffbrücken mehr und mehr zusätzliche Zentren für die Wasseranlagerung. Mit Annäherung an den Sättigungsdampfdruck werden im Polymeren Wassermoleküle schließlich auch als Doppel- oder Mehrfachassoziate eingelagert.

Ein solches Modell der Wasseraufnahme muß sich im entsprechenden Verlauf der thermodynamischen Kenngrößen in Abhängigkeit vom Quellungszustand widerspiegeln. Im folgenden sollen daher die differentiellen Lösungswärmen diskutiert werden.

In üblicher Weise gelten für die Freie Lösungsenthalpie $\overline{\Delta g}$, Lösungsenthalpie $\overline{\Delta h}$ und die Lösungsentropie $\overline{\Delta s}$ folgende Beziehungen (8):

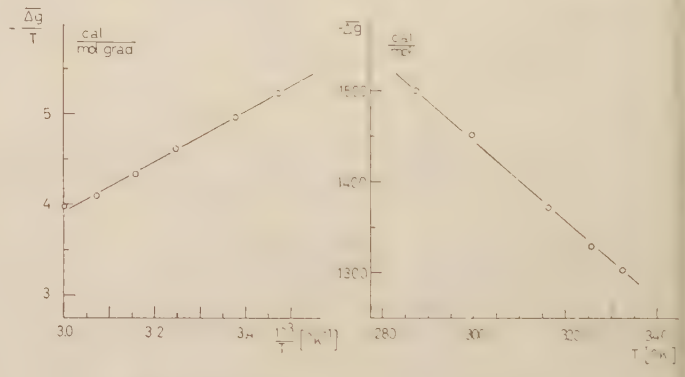
$$\overline{\Delta g} = \overline{g_M} - \widetilde{g_L} = RT \ln p/p_s \qquad [5.1]$$

$$\overline{\Delta h} = \overline{h_M} - \widetilde{h_L} = \left(\frac{\partial \frac{\overline{\Delta g}}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{c,P} \qquad [5.2]$$

$$\overline{\Delta s} = \overline{s_M} - \widetilde{s_L} = \left(\frac{\partial \overline{\Delta g}}{\partial T} \right)_{c,P}. \qquad [5.3]$$

Hierbei sind $\overline{g_M}, \overline{h_M}, \overline{s_M}$ die partiellen molaren Freien Enthalpien, Enthalpien und Entropien des Quellmittels im Polymeren, während $\widetilde{g_L}, \widetilde{h_L}, \widetilde{s_L}$ die entsprechenden Größen in reiner flüssiger Phase sind. c ist die Konzentration des Quellmittels im Polymeren, p der Dampfdruck des Quellmittels, p_s der Sättigungsdampfdruck und P der Gesamtdruck des Systems.

Abb. 21a und 21b zeigen die aus den Werten der Temperaturabhängigkeit der Quellung für die Konzentration von 0,9 g H_2O/100 g Polym. (Abb. 2) berechneten



a) $\frac{\overline{\Delta g}}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ b) $\overline{\Delta g} = f(T)$

Abb. 21. Partielle freie Enthalpie, Wasser in 6-Nylon, c = 0,9 g H_2O/100 g Polym.

Freien Enthalpien in den Darstellungen zur Bestimmung der Lösungsenthalpien und -entropien.

Für Wasser bei dieser gegebenen Konzentration in 6-Nylon ergibt sich eine partielle Lösungsenthalpie von $\overline{\Delta h} = -3{,}1$ kcal/mol und eine partielle Lösungsentropie von $\overline{\Delta s} = 5$ cal/mol grad. Bei genauer Betrachtung der Abb 21a und 21b ist zu erkennen, daß Lösungsentropie und -enthalpie im untersuchten Temperaturbereich nicht exakt konstant sind.

Da die Abhängigkeit der thermodynamischen Größen vom Quellungsgrad für eine vollständige Diskussion gewünscht ist und da in dieser Arbeit aus meßtechnischen Gründen

Quellungsisothermen über den gesamten Bereich des relativen Dampfdruckes nur unterhalb der Zimmertemperatur bestimmt wurden, sollen partielle Lösungsgrößen über den gesamten Konzentrationsverlauf im folgenden aus Literaturwerten berechnet werden.

Bull (9) gibt Quellungsisothermen von Wasser in 66-Nylon für 25° C und 40° C mit hierzu genügender Genauigkeit an. Die Verschiebung der Quellwerte über dieser Temperaturdifferenz erlaubt eine Abschätzung. Es sei angenommen, daß sich 6-Nylon und 66-Nylon wegen der Ähnlichkeit im Verhalten nicht wesentlich unterscheiden.

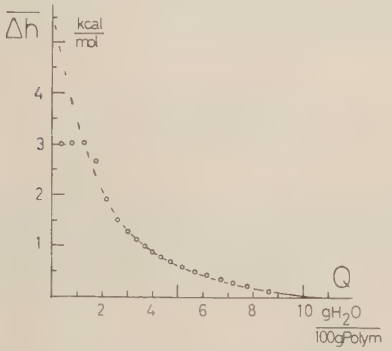


Abb. 22. Partielle Enthalpien, Wasser in 66-Nylon, $\overline{\Delta h} = f(c)$

Berechnet man $\overline{\Delta h}$ als Funktion der Wasserkonzentration, so erhält man die in Abb. 22 dargestellten Werte. Während sich bei kleinen Quellwerten (bis 1,5 g H_2O/100 g Polym.) Lösungsenthalpien von -3 kcal/mol ergeben, sinken diese Werte bei zunehmender Wasserkonzentration stark ab und gehen bei Annäherung an die Sättigung asymptotisch gegen Null. Für Quellwerte größer als 2 g H_2O/100 g Polym. läßt sich der Verlauf mit der empirisch aufgestellten Beziehung

$$\overline{\Delta h} = (\overline{\Delta h})_0 \, e^{-\frac{c}{c'}} \qquad [5.4]$$

beschreiben. Dabei wird die Konstante $\overline{\Delta h}_0 = -5$ kcal/mol und $c' = 2{,}43$ g H_2O/100 g Polym.

Die Werte aus Abb. 22 gelten nur für 66-Nylon. Man sieht jedoch, daß sie bei 0,9 g H_2O/100 g Polym. für 6-Nylon und 66-Nylon übereinstimmen.

Weiterhin wurden im Millikalorimeter (10) die integralen Quellungswärmen für ein 6-Nylon gemessen.

Es ergab sich bei Aufquellung von $p/p_s = 0{,}2$ bis 0,25 auf Sättigung bei 22° C $\overline{\Delta h} = -238 \pm 10\%$ cal/100 g Polym. (62 mg ergaben 145 mcal). Berechnet man mit

$$\Delta h = \int_{c_1}^{c_2} \overline{\Delta h}\,(c)\, dc \qquad [5.6]$$

aus den Kurven für 66-Nylon (Abb. 22) und den Quellungsisothermen $\overline{\Delta h}$, so erhält man Werte von etwa — 220 bis 270 cal/100 g Polym. je nach der Anfangskonzentration für 0,2 bis 0,25 für p/p_s [17]).

Insgesamt mag also die Anwendung der Ergebnisse von 66-Nylon anstelle von 6-Nylon hier möglich sein. Eine Veranschaulichung der Werte von $\overline{\Delta h}$ ist folgendermaßen möglich:

Die Überführung von 1 Mol H_2O aus reiner flüssiger Phase und von 1 Mol H_2O aus gequollenem Polymeren in den gleichen Dampfzustand bedarf also unterschiedlicher Energien, es besteht sozusagen ein Unterschied in den Verdampfungswärmen.

Für den Sättigungsdampfdruck über Wasser in reiner flüssiger Phase gilt nach *Clausius* und *Clapeyron*:

$$d \ln p_s/dT = L/RT^2 . \qquad [5.7]$$

Für den Gleichgewichtswasserdampfdruck über einer Polymerenprobe mit der Wasserkonzentration c kann man entsprechend schreiben:

$$d \ln p/dT = L^*/RT^2 . \qquad [5.8]$$

Bildet man die Differenz der beiden Gleichungen, so ergibt sich:

$$d \ln p/dT - d \ln p_s/dT = (L^* - L)/RT^2$$
$$d \ln p/p_s/dT = \Delta L/RT^2 . \qquad [5.9]$$

Diese Gleichung stimmt, da $\frac{d\,1/T}{dT} = -1/T^2$ ist, mit Gleichung [5.2] überein, wenn $\Delta L = -\overline{\Delta h}$ gesetzt wird.

Hieraus ergibt sich für die Verdampfungswärme von Wasser aus dem Polymeren für verschiedene Wasserkonzentration der Ausdruck:

$$\Delta L\,(Q) = -\overline{\Delta h}\,(Q) .$$

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von $\overline{\Delta h}$ (s. Gl. [5.4]) gilt also:

$$L^* = L - (\overline{\Delta h}_0)\, e^{-\frac{c}{c'}} . \qquad [5.10]$$

[17]) Bei letzterer Integration müßten auch Änderungen der Enthalpie des Polymeren bei der Quellung berücksichtigt werden, so daß

$$\frac{\overline{\Delta h}}{n_{H_2O} + n_{Polym.}} = \int_{x_{H_2O\,1}}^{x_{H_2O\,2}} \overline{\Delta h}_{H_2O}\,(x_{H_2O})\, dx_{H_2O} + \int_{x_{P\,1}}^{x_{P\,2}} \overline{\Delta h}_P\,(x_P)\, dx_P \qquad [5.6a]$$

mit n Molzahlen,

$$x_i = \frac{n_i}{n_{H_2O} + n_{Polym.}} = \text{Molenbrüche}$$

gilt (11). Für $\overline{\Delta h}_{Polym.} \ll \overline{\Delta h}_{H_2O}$ wäre die gute Übereinstimmung der gemessenen Quellungswärme mit der nach der vereinfachten Gleichung berechneten partiellen Enthalpieänderung des Wassers zu erklären.

Die Verdampfungswärme ist also um so größer [das Zusatzglied gibt einen positiven Betrag, da ($\overline{\Delta h}_0$) negativ ist], je kleiner die Enthalpie des Wassers im Polymeren ist. Da $\overline{\Delta h}_0$ sich negativ ergibt, ist $L^* > L$ und nähert sich mit steigender Wasserkonzentration schließlich exponentiell dem Wert L.

Erhöhte Verdampfungswärme besagt, daß im Polymeren das einzelne Wassermolekül als fester gebunden betrachtet werden kann.

Wenn bei noch geringem Wassergehalt ein Wassermolekül in das Polymere überführt wird, so wird es sich dort mit Wasserstoffbrückenbindung an das Polymere anlagern. Es werden somit zwei Wasserstoffbrücken pro Molekül im reinen Wasser abgebaut und dafür zwei neue mit Peptidgruppen gebildet.

Ähnlich wie die Wasserstoffbrücken zwischen zwei Peptidgruppen untereinander mesomeriestabilisiert sind, läßt sich zeigen, daß auch bei dieser Anlagerung von Wasser an die Peptidgruppen Mesomeriestabilisation mitspielt. Die festere Bindung des Wassers im Polyamid wird mit dieser Mesomeriestabilisation zusammenhängen [z. B. (12, 13)].

Für eine Gleichgewichtseinstellung wird aber nicht eine Extremalbedingung für die Enthalpie gefordert. Man muß die Freie Enthalpie betrachten. Jedes System ist bestrebt, den Wert kleinster Freier Enthalpie zu erreichen:

Bei der Bildung der Wasserstoffbrücken zwischen Polymeren und Wasser wird man bei der Gleichgewichtseinstellung neben der Änderung der Enthalpie auch die der Entropie berücksichtigen müssen. Bei der Einlagerung von Wassermolekülen kann in der freien Enthalpie des Systems Polymeres plus Wasser vor allem dann das Entropieglied verändert werden, wenn sich durch die mögliche Aufhebung von Querbindungen zwischen den Ketten mehr Einstellmöglichkeiten für das System ergeben[18]). Das bedeutet, wenn wir die beiden Möglichkeiten der Wasseranlagerung zwischen zwei Ketten oder an einer Peptidgruppe vergleichen, daß sich bei gleicher Enthalpieänderung im letzteren Falle durch eine größere Entropieänderung eine Verkleinerung der freien Enthalpie ergibt.

Ein Teil des im Polymeren befindlichen Wassers ist also fester gebunden als die übrigen Anteile. Mit Hilfe der partiellen Lösungsenthalpien läßt sich der Teil an nicht in Wasserstoffbrücken angelagerten Wassermolekülen abschätzen. Das Integral

$$\overline{\Delta h}\Big|_0^{c_1} = \int_0^{c_1} \overline{\Delta h}\,(c)\,dc$$

gibt die Lösungsenthalpie für die Quellung auf die Konzentration c_1 an. Würden sämtliche Wassermoleküle im Polymeren fest gebunden, so wäre diese Lösungsenthalpie:

$$\Delta h_0\Big|_0^{c_1} = \overline{\Delta h}_0 \int_0^{c_1} dc\,.$$

Für den Bruchteil der gebundenen Wassermoleküle folgt damit:

$$\frac{\int_0^{c_1} \overline{\Delta h}\,(c)\,dc}{\overline{\Delta h}_0 \int_0^{c_1} dc} = 1 - \gamma\,. \qquad [5.11]$$

Der Verlauf der Werte γ (Aktivitätskoeffizienten) wird in Abb. 23 gezeigt. Für jede Wasserkonzentration c kann hiermit die

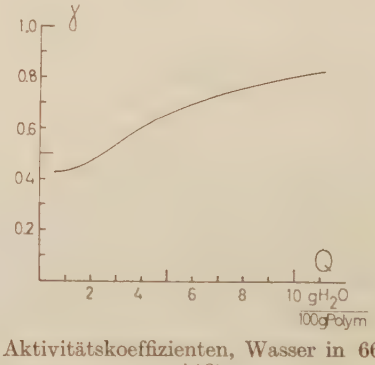


Abb. 23. Aktivitätskoeffizienten, Wasser in 66-Nylon, $\gamma = f(Q)$

Konzentration der nicht durch Wasserstoffbrücken gebundenen Moleküle (Aktivität a der Wassermoleküle) abgeschätzt werden. Die Aktivitäten berechnet man nach der bekannten Definitionsgleichung:

$$a = \gamma \cdot c\,. \qquad [5.12]$$

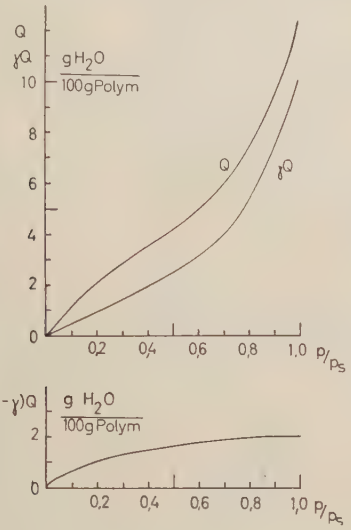
Sie sind in Abb. 24 als Funktion der Konzentration dargestellt, wobei statt der Konzentration die Quellwerte Q gewählt werden, d. h. Volumenänderungen durch die Quellung werden vernachlässigt.

Die Kenntnis von γ als $f(Q)$ erlaubt, die Quellungsisothermen aufzuteilen (Abb. 24).

Die Teilisotherme $A = f(p/p_s)$ ergibt für relative Dampfdrucke im Gegensatz zur Gesamtquellungsisotherme keine s-Form. Isothermen, die durch die Netzwerk-Theorien (ohne Quellungswärmen) beschrieben werden, zeigen diesen Verlauf.

[18]) Das berührt die in der später folgenden Arbeit diskutierten Fragen der Änderung der Kopplungsfunktionen.

Der erste steile Anstieg der Quellungsothermen wird also durch die festere indung der ersten H_2O-Moleküle gegeben, ie sich im Anteil $(Q - A)$ der im Polymeren ngelagerten Wassermoleküle wiederspiegelt.



bb. 24. Quellungsisothermen, Wasser in 6-Nylon, 2,6° C, $Q = f(p/p_s)$, $A = \gamma Q = f(p/p_s)$, $Q - A = (1 - \gamma) Q = f(p/p_s)$

.2 *Kinetik der Wasseraufnahme*

Der Abschnitt 5.1 behandelte die Gleichewichtswerte der Wasserquellung im 6-Nylon. Es sollen nun die zeitlichen Einellvorgänge in die thermodynamisch beingten Gleichgewichte analysiert werden.

Die Wasseraufnahme in die Folien wurde durch egistrieren der Gewichtsänderung der Meßprobe verolgt. Dabei wurde der Wasserdampfdruck in der Umebung der Probe in vorgegebenen Schritten erhöht und weils bis zur Gleichgewichtseinstellung konstant gealten[19]).

Vernachlässigt man wiederum Volumenderungen während der Quellung, so sind ie gemessenen Gewichtsänderungen den onzentrationsänderungen – gemittelt über ie Meßprobe – proportional. Das gilt bei den leinen Gewichtsänderungen, die hier bebachtet wurden, innerhalb der gewünschten enauigkeit[20]).

[19]) Eine Auftriebskorrektur der Probe durch die inströmung des Wasserdampfes in das Meßgefäß liegt nterhalb der Fehlergrenzen.

[20]) Man würde erwarten, daß richtiger mit einer dditivität der Volumina von Polymeren und Wasser erechnet werden sollte unter Vernachlässigung von olumenkontraktionen etc. Dann aber müßte bei Anendung der *Fick*schen Gesetze außer der Diffusion des Vassers auch die Gegendiffusion des Polymeren berückchtigt werden, was rechnerisch Unübersichtlichkeiten rächte. Deshalb hier die ausgewählte Vereinfachung ei kleinen Quellungsschritten (14).

Innerhalb einer sehr dünnen Oberflächenschicht stellt sich die Gleichgewichtskonzentration für Wasser im Polymeren unmittelbar ein[21]).

Die auf Grund dieser hiermit im Material bestehenden Konzentrationsdifferenzen sich ergebenden Ausgleichvorgänge können unter den gewählten Voraussetzungen durch die *Fick*schen Gesetze beschrieben werden.

Im Abschnitt 4 wurden Quellungskurven von Wasser in 6-Nylon für konstante Temperatur bei Quellung in kleinen Schritten bis zur Sättigungsquellung und für veränderliche Temperatur beim Quellen auf stets die gleiche Konzentration gezeigt.

Da für die allgemeine Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(c)\,\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

nur Lösungen angegeben werden können, wenn von vornherein die Form der Funktion $D(c)$ bekannt ist, im allgemeinen Fall sogar $D(c, x, t)$, erfolgte die Auswertung mit den bekannten Näherungslösungen aus der Diffusionstheorie für konstanten, zeit- und ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten.

Für homogenes Material und kleine Konzentrationsstufen sind diese Voraussetzungen ausreichend erfüllt.

Die Auswertung mit

$$\left(\frac{Q - Q_0}{\Delta Q_\infty}\right)^2 = A\,D\,\frac{t}{d^2} \quad \text{mit} \quad A = \frac{16}{\pi}$$

für den Anfangsverlauf sollte dann eine Gerade ergeben, die durch den Nullpunkt geht und deren Steigung $A \cdot D$ dem Diffusionskoeffizienten proportional ist.

Die Endeinstellung der Quellung sollte in der logarithmischen Darstellung durch eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt 0,812 beschrieben werden, deren Steigung wiederum dem Diffusionskoeffizienten proportional ist:

$$\log\left(1 - \frac{Q - Q_0}{\Delta Q_\infty}\right) = B \cdot D \cdot \frac{t}{d^2} + \log\frac{8}{\pi^2} \text{ mit } B = 2{,}303\,\pi^2.$$

Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den beiden Bestimmungsmethoden sollten sich übereinstimmende Diffusionskoeffizienten ergeben.

Nur für die Quellungsstufen in der Grenze $\Delta c \to 0$ ergeben sich bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten übereinstimmende Werte. Die Auswertung bleibt aber auch bei endlichen Stufen noch sinnvoll, da im Beginn der Quellung (Entquellung) je-

[21]) Siehe Anmerkung 3 und 22.

weils praktisch überall gleiche Diffusionskoeffizienten für die Kinetik maßgebend sind. Daher erwiesen sich die Darstellungen genügend gut als Gerade, nur die Diffusionskoeffizienten aus den Steigungen wurden unterschiedlich groß.

Zunächst sei nochmals der Anfangsverlauf der Quellungskurven unmittelbar nach Beginn der Wasseraufnahme unter Berücksichtigung der erreichten Meßgenauigkeiten betrachtet.

In den Abb. 6 und 15 wird dieser Anfangsverlauf gezeigt. Zu diesen Kurven ist zu bemerken, daß sämtliche Quellungsvorgänge in dieser Darstellung erst kurz nach Beginn der Quellung Geraden ergeben*). Diese Geraden verlaufen nicht völlig exakt durch den Nullpunkt (diese Effekte stören die weitere Diffusion nicht). Die Genauigkeit der Messungen der Quellungskurven erlaubt es jedoch, diese Abweichung des Kurvenverlaufs von der Geraden durch den Nullpunkt quantitativ auszuwerten. Extrapoliert man die Geraden und bestimmt den Schnittpunkt mit der Zeitachse, so findet man nämlich die in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Zeiten.

Aus den Meßwerten der Zeitverschiebung der Zeit-Quellungskurven bis zum erwarteten linearen Verlauf ergibt sich, daß bei diesen Messungen doch noch Effekte, die in der Anmerkung 3 für die Einstellung der Gleichgewichtskonzentration in den Oberflächenschichten erwähnt wurden, eine gewisse, wenn auch geringe Rolle spielen. Quellungsmessungen an anderen Polyamidfolien zeigten zum Teil im Anlaufverlauf stärkere Abweichungen[22]).

Das Verhältnis (Anfangswert/Endwert) der mittleren Diffusionskoeffizienten, die sich aus der Anfangseinstellung und aus der Endeinstellung ergeben, wurde in den Tabellen ebenfalls aufgeführt.

Die Diffusionskoeffizienten ergeben sich aus Konzentrationsänderungen und Mittelungen über die gesamte Meßprobe als

*) In Abb. 6 und 15 nicht erkennbar.

[22]) Die Diffusion in diese Folie kann im allgemeinen mit etwa um eine Zehnerpotenz größerem Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Auf Grund anderer Herstellungsbedingungen liegt das Material in einem Zustand größerer Beweglichkeit vor. Bei Annahme eines kleineren Diffusionskoeffizienten für die Randschichten können die Anomalien gedeutet werden. Für die Oberflächenschichten gilt eine andere Temperaturvorgeschichte.

Versuch 8 der Tabelle, der über eine große Konzentrationsvariation durchgeführt wurde, zeigt einen diesen Anomalien entsprechenden Verlauf. Hier kann der Verlauf auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erklärt werden.

Tabelle 4

Quellung von 6-Nylon bei 22,6° C (Abb. 15)

Versuchs-Nr.	Quellung von/bis g H_2O/100 g Polym.	τ_0 (min)	$D_{Anf.}/D_{Ende}$
1	0,0 – 0,84	2	2,15
2	0,84– 1,72	3	1,22
3	2,16– 2,53	5	1,10
4	2,53– 3,32	2	1,00
5	3,32– 4,69	1	1,11
6	4,19– 5,28	< 1	0,85
7	5,28– 6,57	< 1	0,95
9	6.46– 8,55	< 1	0,85
10	8,55–11,00	< 1	1,14
[8	0,00– 6,46	19*)]	

*) Siehe Anm. 22.

Tabelle 5

Quellung auf 0,0 g H_2O/100 g Polym. (Abb. 6)

Versuchs-Nr.	T° C	τ_0 (min)	$D_{Anf.}/D_{Ende}$
1	14,5	2	1,38
2	26,0	2	1,09
3	34,8	1,5	0,95
4	43,2	1	0,80
5	52,2	< 1	1,06
6	59,6	< 1	1,18

Funktion der Zeit. Wenn sich nun hier aus Anfangs- und Endeinstellung verschiedene Koeffizienten ergeben, so kann diese Tatsache rein formal mit einer Zeitabhängigkeit $D = D(t)$ beschrieben werden.

Werte von $D_{Anf.}/D_{Ende} < 1$, d. h. größere Koeffizienten aus der Endeinstellung, können aus der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion leicht verstanden werden, wenn man für größere Konzentrationen größere Diffusionskoeffizienten erwartet: Zu Beginn des Quellungsvorganges gibt es nämlich im Material merklich Bereiche kleinerer Wasserkonzentration, in denen die Diffusion anders stattfindet, bei der Endeinstellung bestehen aber nur noch geringe Konzentrationsdifferenzen zu der maximal erreichten Konzentration im Inneren des Materials.

Werte von $D_{Anf.}/D_{Ende} > 1$ sind dagegen weniger leicht zu erklären, wenn für größere Konzentrationen größere Diffusionskoeffizienten erwartet werden.

Als Deutungsversuch sei hier zunächst auf evtl. relativ zu langsame Änderungen der Konzentration in den Oberflächenschichten als Funktion der Zeit hingewiesen.

Betrachtet man z. B. den Grenzfall, daß sich Konzentrationsdifferenzen im Inneren des Materials schnell ausgleichen (großer Diffusionskoeffizient), während sich das Gleichgewicht der Wasserkonzentration in

len Oberflächenschichten langsam eingestellt[23]):

Betrachtet man in diesem Extremfall die Zeit-Quellungskurve, so wird der Anfangsverlauf der Quellung durch die Diffusion im Inneren der Probe bestimmt, während die Endeinstellung durch die Änderung der Gleichgewichtskonzentration in den Oberflächenschichten, die jetzt mit einer schnellen Diffusion in das Innere des Materials gekoppelt ist, maßgebend beeinflußt.

Ein anderer Deutungsversuch für die Zeitabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus der Annahme von Dichteschwankungen in kleinsten Bereichen im Material. Dann erfolgt die Wasseraufnahme zunächst vor allem in den Gebieten geringerer Dichte, da hier die Platzwechselwahrscheinlichkeiten und evtl. auch die mittleren Sprungweiten größer sind als in Gebieten größerer Dichte. Aus diesen bereits aufgequollenen Bereichen erfolgt dann anschließend erst die Diffusion in die dichteren Bezirke (heterogener Quellungsverlauf)[24]).

In diesem Falle aber werden i. allg. auch Abweichungen der logarithmischen Darstellung vom linearen Verlauf auftreten. Das sieht man aus den Zeit-Quellungs-Kurven, bei denen aus der Endeinstellung keine – oder nur sehr schwer – Diffusionskoeffizienten berechnet werden können. In Abb. 16 wird z. B. in Kurve 1b ein Verlauf der Wasseraufnahme angedeutet, der nicht mit einem reinen Ausgleichsvorgang beschrieben werden kann.

Die Entquellungsmessungen, die in den Abb. 8 und 9 gezeigt werden und deren Ergebnisse (Diffusionskoeffizienten) in Abb. 5 mitgeteilt wurden, zeigen in den entsprechenden Darstellungen den erwarteten linearen Verlauf. Aus dem Anfangsverlauf aber ergeben sich stets größere Diffusionskoeffizienten als aus dem Endverlauf der Entquellung: zu Beginn der Entquellung erfolgt die Diffusion innerhalb der gesamten Probe hierbei noch bei relativ großen Wasserkonzentrationen, während nach kurzer Zeit die Oberflächenschichten schon eine geringe Wasserkonzentration aufweisen und die Entquellung durch diese Bereiche mit geringerer Beweglichkeit erfolgen muß.

Zusammengefaßt ergibt sich:

Die Kinetik der Wasseraufnahme in 6-Nylon-Folien kann als Funktion von Temperatur und Konzentration in erster Näherung mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten formal *beschrieben* werden. Diese Diffusionskoeffizienten steigen mit wachsender Temperatur und größer werdender Konzentration exponentiell an.

5.3 Wasserdurchlässigkeit

Gleichzeitig mit den Quellungsuntersuchungen wurde die Wasserdurchlässigkeit bestimmt.

Es wurde der Permeationsstrom durch die Folien ermittelt, wobei die eine Seite sich im Gleichgewicht mit dem jeweiligen Wasserdampfdruck, in dem die Quellung ermittelt wurde, befand, während über der zweiten Oberfläche der Permeationsproben ein vernachlässigbar kleiner Wasserdampfdruck (über P_2O_5 bzw. durch Ausfrieren in einer Kühlfalle mit flüssiger Luft) herrschte.

Für die Deutung der Wasserpermeation durch eine Folie sind damit die Wasserkonzentrationen in den beiden Oberflächenschichten bekannt. Wieder muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß in einer differentiell dünnen Oberflächenschicht die Gleichgewichtskonzentration eingestellt ist[25]).

Die Konzentration an der trockenen Oberfläche ist Null, die an der feuchten, da Permeations- und Quellungsmessungen gleichzeitig im gleichen Thermostaten durchgeführt wurden, kann für unsere Messungen genauer angegeben werden, als es für die sonst üblichen getrennten Messungen der Fall ist.

Bei der Berechnung der Konzentration aus dem Quellungsgrad von g H_2O/100 g Polym. trockenes Polymeres auf g H_2O/cm³ wurden die von der Herstellerfirma angegebenen Dichteänderungen als Funktion der Feuchtigkeit verwendet (15).

Als Funktion der Temperatur wurden in Abb. 4 normierte Permeationsstromdichten P, die auf die Dicke 1 cm umgerechnet sind, mitgeteilt. Bei den hier in Rede stehenden Ergebnissen stellte sich also auf der feuchten Seite stets die Wasserkonzentration von

[23]) Dies kann durch einen sehr viel kleineren Diffusionskoeffizienten in diesen Oberflächenschichten bedingt sein. Dann erfolgt die Gleichgewichtseinstellung in einer Oberflächenschicht endlicher Dicke nur langsam, wenn auch in der ersten differentiell dünnen Schicht sofort das Gleichgewicht herrscht (Anm. 3). Würde durch die Wasseraufnahme die Struktur des Polymeren verändert, so daß nach der Änderung noch Wasser aufgenommen wird, so ändert sich auch die Gleichgewichtskonzentration mit der Zeitkonstante, die für die Umwandlung der Struktur der Polymeren gilt. Durch die Wasseraufnahme können auch Änderungen der Struktur des Polymeren auftreten, die eine geringe Wasserkonzentration des Gleichgewichts bedingen. Derartige Quellungskurven, die dann im zeitlichen Verlauf Maxima aufweisen, wurden tatsächlich an Polyamidfolien festgestellt.

[24]) Die Anomalien bei der Quellung von S. 10 können mit diesem Bild gedeutet werden.

[25]) Siehe Anm. 3.

0,9 g H_2O/100 g Polym. (entsprechend $1{,}03 \cdot 10^{-2}$ g H_2O/cm^3) ein.

Bei Anwendung des einfachen *Fick*schen Gesetzes

$$J = -\bar{D}\frac{\Delta c}{d}$$

bzw.

$$J\,d = P = -\bar{D}\Delta c$$

ergibt sich

$$\frac{P}{\Delta c} = -\bar{D}\,.$$

Mittlere Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ sind dann den mitgeteilten Permeationsstromdichten proportional, wenn Δc während der Meßreihe konstant eingestellt wurde. Die Permeationsstromdichten P (Abb. 3) und diese Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ zeigen daher die gleiche exponentielle Temperaturabhängigkeit (Abb. 5, gestrichelt).

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus dieser einfachen Gleichung ergibt hier keinen großen Fehler, weil bei der kleinen Konzentrationsdifferenz zwischen den Oberflächen Abweichungen vom linearen Konzentrationsgefälle noch nicht störend auftreten.

Aus den Permeationsstromdichten kann man außer Diffusionskoeffizienten Permeationskoeffizienten ermitteln. Während die Diffusionskoeffizienten auf die inneren Konzentrationsdifferenzen bezogen werden, sind die Permeationskoeffizienten auf die äußeren Konzentrationsdifferenzen, die Konzentrationen im Gasraum auf beiden Seiten der Folie bezogen.

In der Temperaturabhängigkeit der Permeationskoeffizienten spiegeln sich sowohl die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten als auch die Temperaturvariation des Wasserdampfdruckes über der feuchten Seite der Folie wieder.

Die Permeationskoeffizienten ergeben sich, wenn die Permeationsstromdichten durch die Druckdifferenz (als Konzentrationsmaß im Gasraum wurden die Druckeinheiten gewählt) an den Oberflächen geteilt werden:

$$P^0 = \frac{P}{\Delta P}\,.$$

Dabei war hier der Wasserdampfdruck so gewählt, daß sich in der feuchten Oberfläche stets die gleiche Wasserkonzentration von 0,9 g H_2O/100 g Polym. einstellte.

Die Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfdruckes kann aus den Werten der partiellen Quellungsenthalpie für die gegebene Wasserkonzentration entnommen werden. Für die Konzentration von 0,9 g H_2O/100 g Polym. wurde eine Quellungsenthalpie $\overline{\Delta h} = -3{,}1$ kcal/mol ermittelt (s. S. 12).

Nach Abschnitt 5.1 ergibt sich für die Verdampfungswärme des Wassers aus dem Polymeren bei dieser Konzentration:

$$L^* = L + 3{,}1 \text{ kcal/mol}.$$

Die Verdampfungswärme für reines Wasser beträgt im betrachteten Temperaturbereich 10,0 kcal/mol. Hiermit ergibt sich:

$$L^* = 13{,}1 \text{ kcal/mol}.$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ bzw. der Permeationsstromdichten können scheinbare experimentelle Aktivierungsenergien E_{exp} bestimmt werden.

$$D = A\,e^{-\frac{E_{exp}}{RT}}\,.$$

Auch die Temperaturvariation der Permeationskoeffizienten kann formal mit einer experimentellen Aktivierungsenergie beschrieben werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist stärker als die der Permeationskoeffizienten, wie aus den scheinbaren experimentellen Aktivierungsenergien folgt:

16 kcal/mol für die Diffusionskoeffizienten

und

3 kcal/mol für die Permeationskoeffizienten[26]).

Für die Temperaturabhängigkeit der Permeationskoeffizienten

$$P^0 = \frac{D \cdot \Delta c}{P}$$

berechnet sich eine „Aktivierungsenergie" von 3 kcal/mol. Denn es gilt für Δc = const.:

$$\frac{d \ln P^0}{d\frac{1}{T}} = \frac{d \ln D}{d\frac{1}{T}} - \frac{d \ln p}{d\frac{1}{T}}\,.$$

Die geringere Temperaturabhängigkeit der Permeationskoeffizienten wird durch das Zusammenwirken der Temperaturvariation der Diffusionskoeffizienten und der Quellungswärme für diese Konzentration bewirkt. Wie man erkennt, kann die verschiedene Temperaturabhängigkeit von Diffusion und Löslichkeit zur Temperatur*un*abhängigkeit der Permeationskoeffizienten führen und *damit zu dem Fehlschluß*: Der Gasdurchtritt wäre eine Strömung durch Poren (bei Strömung durch Poren gelten Gesetze, die nur eine sehr geringe Temperaturvariation erwarten lassen).

Wäre dies der Fall, so müßten die Permeationskoeffizienten unabhängig von der gewählten Druckdifferenz sein. Die Permea-

[26]) Die Abweichungen der Permeationskoeffizienten von der in Abb. 4 gestrichelt eingezeichneten Geraden, die durch eine Aktivierungsenergie von 3 kcal/mol beschrieben wird, sind auch in der Abweichung der Diffusionskoeffizienten vom linearen Verlauf (Verbindung der Meßpunkte bei 59° und 15° C) zu erkennen, nur weniger diskutiert.

ionskoeffizienten dürften also keine Konentrationsabhängigkeit zeigen.

Es wurden nun außerdem Permeationsmessungen für konstante Temperatur durchgeführt, bei der die Konzentration des Wassers auf der feuchten Seite variiert wurde. Die errechneten Permeationskoeffizienten P^0 (Abb. 20) erweisen sich als nicht konstant. Damit entfällt die Möglichkeit der Deutung des Wasserdurchtritts als Strömung durch Poren.

Die normierten Permeationsstromdichten als Funktion dieser Konzentration zeigt Abb. 19. Hier wurde der Logarithmus des Permeationsstromes gegen die Konzentrationsdifferenz in der Folie aufgetragen. In Abb. 25 werden die Permeationsstromdichten in normaler Auftragung gezeigt. Die starke Änderung des Permeationsstromes $P = \Delta c \bar{D}$ mit steigender Konzentrationsdifferenz Δc kann mit der obigen Gleichung wiederum nur beschrieben werden, wenn die Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ als konzentrationsabhängig angenommen werden. Die Berechnung der konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ als Funktion von Δc nach der obigen Gleichung ergibt aber Werte für diese Koeffizienten, die nur als rohe Abschätzung zu werten sind[27]). Abb. 18 zeigt diese $\bar{D}$-Werte gestrichelt.

Eine bessere Abschätzung für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten bei Permeationsvorgängen ergeben sich aus folgender Auswertung (16):

$$J = -D(c)\frac{dc}{dx} \qquad \begin{matrix} x = 0 \ldots c = c_0 \\ x = d \ldots c = c_d \\ c_d = 0 \end{matrix}$$

$$J \int_0^d dx = -\int_{c_0}^{c_d} D(c)\, dc$$

$$P = J\, d = \int_0^{c_0} D(c)\, dc$$

$$\left.\frac{dP}{dc}\right|_{c_0} = D(c_0)\,.$$

Diese aus der Differentiation von $P = F(c)$ (Abb. 25) gewonnenen Diffusionskoeffizienten $\bar{D}^P$ werden in Abb. 26 gezeigt und hier mit den mittleren Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$, die sich aus der einfachen Beziehung $\left(\bar{D} = \frac{P}{\Delta c}\right)$ ergeben, verglichen. Über einen großen Bereich liegen die $\bar{D}^P$-Werte höher als die $\bar{D}$. Im Gebiet geringerer Wasserkonzentration aber zeigt sich ein schwer verständlicher Verlauf, ein ausgeprägtes Minimum.

Zunächst sollen mit diesen Ergebnissen Diffusionsdaten an anderen Materialien verglichen werden, bei denen auch mit steigender Konzentrationsdifferenz zwischen den Oberflächenschichten abnehmende Diffusionskoeffizienten gefunden wurden.

Rouse (16) untersuchte die Wasserdurchlässigkeit von Polyäthylen, und *Barrer* und Mitarb. (8) bestimmten Diffusionskoeffizienten von Wasser in Äthylzellulose. Eine Erklärung für den Abfall der Diffusionskoeffizienten wird von *Barrer* in folgender Weise gegeben:

Durch Anhäufung von Wassermolekülen an einzelnen Stellen in Polymeren (Clusterbildung) wird ein Teil der in das Polymere eingedrungenen Moleküle fester adsorbiert als isoliert diffundierende Moleküle. Die in Clustern gebundenen Moleküle nehmen weniger an der Diffusion teil und ergeben daher eine Verringerung der Diffusionskoeffizienten bei steigender Konzentration (erster Abfall zum Minimum). Die Anhäufung der Wassermoleküle geschieht in kleinen „Löchern" (Vakuolen, die dieser ungleichmäßigen Dichteverteilung im Polymeren entsprechen, sind auch röntgenographisch festgestellt worden). Diese Vermutung wird bei Äthylzellulose durch die Beobachtung gestärkt, daß durch Wasserquellung eine Trübung der Folie hervorgerufen wird.

Für kleine Wasserkonzentrationen wird jedoch, wie sich aus den thermodynamischen Abschätzungen für die Gleichgewichtsquellwerte in Abschnitt 5.1 gezeigt hat, ein merklicher Teil der Wassermoleküle fester im Polymeren gebunden. An den Ausgleichsvorgängen, die durch die *Fick*schen Gesetze beschrieben werden, werden diese Moleküle ebenfalls weniger teilnehmen. Eine sinnvolle Beschreibung der Permeationswerte sollte daher mit Hilfe von korrigierten Konzentrationen durch Ersatz der Konzentrationen c durch die Aktivitäten a möglich sein.

Diese letzte Erklärung für die anomale Änderung der Diffusionskoeffizienten $\bar{D}^P$ bei kleinsten Konzentrationen durch Einführung von Aktivitätskoeffizienten würde keine weitergehende Deutung wie die durch *Barrer* gegebene Erklärung darstellen, solange nicht Angaben für die Aktivitätskoeffizienten aus anderen Messungen vorhanden sind.

In Abschnitt 5.1 wurden aus den Gleichgewichtswerten der Quellung Aktivitätskoeffizienten errechnet. Hiermit liegen also von den Permeationsdaten unabhängige Angaben für die Korrekturfaktoren an den Konzentrationen vor.

[27]) Bei der Berechnung der Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ wird ein lineares Konzentrationsgefälle in der Folie vorausgesetzt, und diese Voraussetzung ist bei konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten nicht mehr gegeben. Nur für kleine Konzentrationsdifferenzen werden die Abweichungen vom linearen Gefälle klein genug, um nach der einfachen Beziehung $\bar{D}$-Koeffizienten zu ermitteln.

Verwendet man diese, so lassen sich die Permeationsstromdichten P einmal als Funktion vom Quellungsgrad Q und gestrichelt als Funktion der Aktivität ($\gamma\, Q$) auf der feuchten Seite auftragen (Abb. 25).

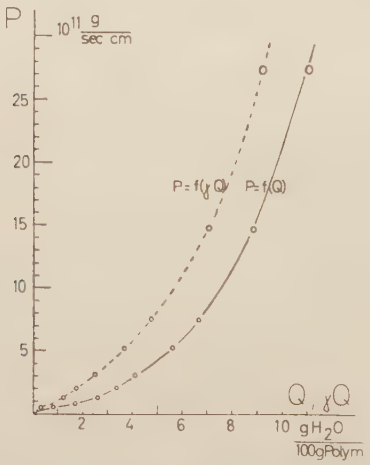


Abb. 25. Permeationsstromdichten $P = f(\gamma\, Q)$; $P = f(Q)$, Wasser durch 6-Nylon, 22,6° C

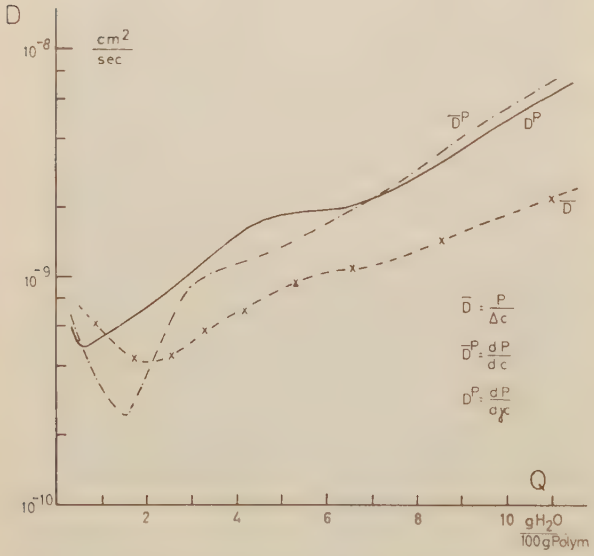


Abb. 26. Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ und $D^P = f(c)$ Wasser in 6-Nylon, 22,6° C

Man erkennt, daß der bei kleinen Konzentrationen auftretende anomale Verlauf der Permeationsstromdichten (nur geringe Änderung der Durchlässigkeit bei steigender Konzentration nach steilerem Anstieg bei kleinsten Konzentrationen) als Funktion der Konzentration bei der Auftragung als Funktion der Aktivität weitgehend entfällt.

Aus den Werten der Permeationsstromdichten als Funktion der Aktivitäten wurden Diffusionskoeffizienten bestimmt:

$$D^P(c) = \frac{d\,P}{d\,(\gamma\, c)} = \frac{d\,P}{d\,a}\,.$$

In Abb. 26 werden diese Koeffizienten D^P mit den Koeffizienten $\bar{D}^P$ und $\bar{D}$ verglichen.

Die mit Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten ermittelten Diffusionskoeffizienten zeigen nur noch für Wasserkonzentrationen unter 1 g H_2O/100 g Polym. eine Abweichung vom etwa exponentiellen Verlauf, auf den in Teil II eingegangen wird.

Die zweite Anomalie in der Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten zwischen 5 und 6 g H_2O/100 g Polym. bleibt dagegen in den Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ und $\bar{D}^P$ (unter Berücksichtigung der Aktivitäten berechnet) erhalten. Sie tritt auch in der logarithmischen Darstellung der Permeationsstromdichten (Abb. 19) deutlich auf.

Zusammenfassend ergibt sich:

Auch die Permeation weist auf eine echte Diffusion im Material hin. Die Permeationserscheinungen können mit Diffusionskoeffizienten *beschrieben* werden.

Die Anomalien in den berechneten Diffusionskoeffizienten bei kleinen Konzentrationen ist durch die Einführung von Aktivitäten statt Konzentrationen weitgehend zu deuten. Die Unregelmäßigkeit im Konzentrationsverlauf der Diffusionskoeffizienten bei höheren Konzentrationen wird später Gegenstand der Diskussion sein müssen.

5.4 Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus Permeation und Quellung

In Abb. 27 sind die Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q für die verschiedenen Tempera-

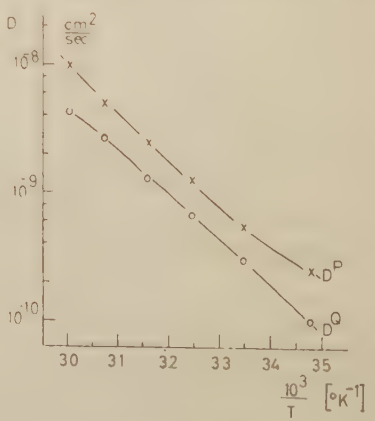


Abb. 27. Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q, $D = f(1/T)$ Wasser in 6 Nylon

:uren und für eine konstante kleine Wasser-konzentration aufgeführt.

Im Unterschied zu Abb. 5 werden hier in bestimmter Weise aus den Quellungs- und Entquellungsmessungen gemittelte Diffusionskoeffizienten D^Q mit den unter Annahme eines linearen Konzentrationsgefälles berechneten Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$, hier D^P bezeichnet, verglichen.

Aus den Permeationsmessungen folgt ja ein mittlerer Diffusionskoeffizient, der einer mittleren Konzentration zugeordnet werden muß. Daher müssen zum Vergleich auch aus den Quellungsmessungen Koeffizienten herangezogen werden, die für eine mittlere Konzentration gelten. Es scheint berechtigt, Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten, die sich aus den Endeinstellungen der Quellung und der Entquellung ergeben, einer mittleren Konzentration zuzuordnen [nach *J. Crank* (17)].

In Abb. 28 werden Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q für verschiedene Wasserkonzentrationen bei konstant gehaltener Tempera-

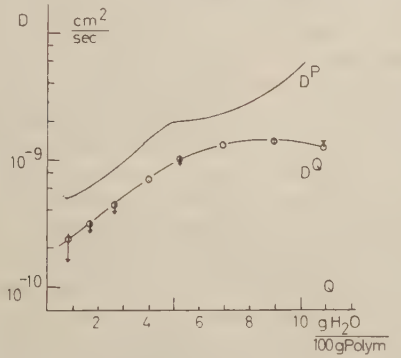


Abb. 28. Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q, $D = f(Q)$ Wasser in 6-Nylon

tur mitgeteilt (Stufenquellung). Diese Diffusionskoeffizienten D^P wurden aus der Abhängigkeit des Permeationsstromes von der Aktivität der Wassermoleküle in der feuchten Seite der Folie ermittelt. Sie werden mit den aus den Quellungsmessungen errechneten Koeffizienten verglichen.

Somit liegen Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q für Wasser für eine Wasserkonzentration zwischen 0,0 und 0,9 g H_2O/100 g Polym. als Funktion der Temperatur vor. Für eine einzelne Temperatur ist außerdem die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q bekannt.

Die Koeffizienten D^P und D^Q ergeben in allen Fällen unterschiedliche Werte, obgleich doch die Wanderung der Fremdmoleküle in allen Fällen durch nur *einen* einzigen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden sollte.

Bildet man die Verhältnisse D^P/D^Q, so ergeben sich die in den Abb. 29 und 30 gezeigten Werte.

Der Temperaturverlauf der D^P/D^Q-Werte zwischen 22 und 60° C aus Abb. 29 zeigt die gleiche Veränderung wie der Konzentrations-

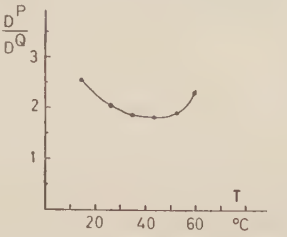


Abb. 29. Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q, $D^P/D^Q = f(T)$, Wasser in 6-Nylon

verlauf zwischen 1 und 4,5 g H_2O/100 g Polym. aus Abb. 30. Vergleicht man die zu gleichen D^P/D^Q-Werten gehörigen Konzentrationen bei konstanter Temperatur mit

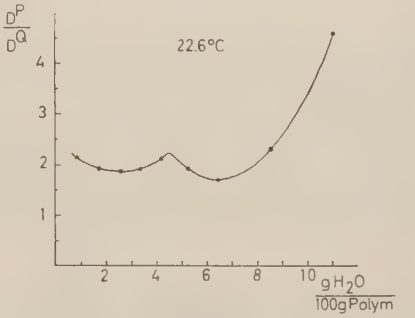


Abb. 30. Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D^P und D^Q, $D^P/D^Q = f(Q)$, Wasser in 6-Nylon

dementsprechenden Temperaturen bei konstanter Konzentration, so ergeben sich die in Abb. 31 dargestellten Meßpunkte.

In dieser Abbildung wird z. B. dargestellt, daß eine Wasserkonzentration von 4,5 g H_2O/100 g Polym. bei 22,6° C gleiches Verhältnis von D^P/D^Q bedingt, wie es sich bei der konstanten Wasserkonzentration bei 59° C einstellt.

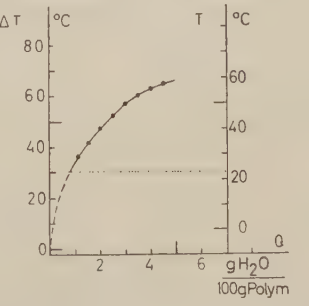


Abb. 31. Temperatur-Quellungsgrad-Reduktion. Die Temperatur für 6-Nylon an den Messungen bei kleiner konstanter Wasserkonzentration (rechte Ordinate) wird mit den in den Verhältnissen D^P/D^Q übereinstimmenden Wasserkonzentrationen bei 22,6° C verglichen. (Die gestrichelte Extrapolation folgt aus dem Vergleich mit den Werten der Stickstoffdiffusion im trockenen Material)

Man kann die Temperatur- und die Feuchtigkeitsverschiebung in eine Abbildung zusammenzeichnen. Auch in anderen Arbeiten, z. B. für Verschiebung der mechanischen

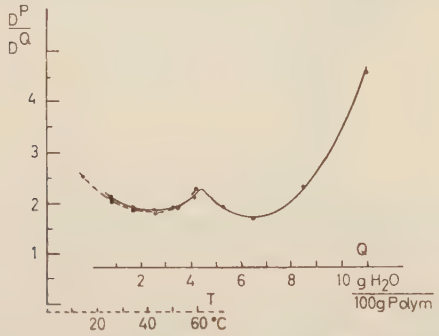


Abb. 32. Reduzierte Darstellung. Verhältnis der Diffusionskoeffizienten D^P/D^Q als Funktion der Temperatur bzw. Quellung

Relaxation mit Temperatur- und Feuchtigkeitsgehalt, wurde zur Erweiterung des Temperaturbereiches eine derartige Reduktion der Ergebnisse versucht (18).

Es lassen sich nun jedoch in einer solchen reduzierten Darstellung *auch die Ergebnisse der Stickstoffdiffusion* im trockenen Material einfügen.

5.5 Diffusion von Stickstoff in 6-Nylon und Vergleich der Diffusionskoeffizienten für Wasser und Stickstoff

Die Diffusion von Stickstoff in 6-Nylon kann aus den Permeationsmessungen auf zwei Arten bestimmt werden. Aus dem Anlaufvorgang ergibt sich nach *Barrer* (4) unmittelbar ein Diffusionskoeffizient D^L. Aus den Permeationsstromdichten können bei Kenntnis des Konzentrationsgefälles Diffusionskoeffizienten D^P ermittelt werden.

In Abb. 33 werden Diffusionskoeffizienten D^L und D^P für Stickstoff in 6-Nylon als

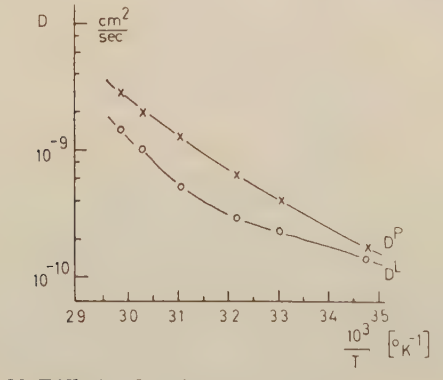


Abb. 33. Diffusionskoeffizienten D^L und D^P, $D = f(1/T)$ Stickstoff in 6-Nylon

Funktion der Temperatur dargestellt. Die aus der Induktionszeit des Permeationsstromes ermittelten Koeffizienten D^L (diese Werte entsprechen den Koeffizienten D^Q der Wasserdiffusion) werden hier mit Koeffizienten D^P verglichen, die aus den Permeationskoeffizienten $P^0 = D^L s$ mit einem konstanten Löslichkeitskoeffizienten $s = 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm³ (nTp)/cm³ torr errechnet worden sind.

Die Wahl eines konstanten Wertes der Löslichkeitskoeffizienten für s muß begründet werden.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden aus den experimentellen Werten der Permeationsstromdichten und den aus der Induktionszeit ermittelten Diffusionskoeffizienten die in Abb. 13 berechneten Löslichkeitskoeffizienten s für verschiedene Temperaturen mitgeteilt. Da aber, wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird, sowohl die Permeationsstromdichten als auch die so gewonnenen Diffusionskoeffizienten korrigiert werden müssen, ist den aus diesen beiden berechneten Löslichkeitskoeffizienten keine Realität zuzuschreiben. Die *Barrer*sche Methode (4), aus einer Messung der Beobachtung der zeitlichen Einstellung des Permeationsstromes sowohl Diffusions- als auch Löslichkeitskoeffizienten zu ermitteln, kann hier nicht angewandt werden.

Literaturwerte für die Löslichkeit von Stickstoff in 6-Nylon aus direkten Messungen liegen nicht vor. Der oben eingeführte Wert s stimmt jedoch etwa mit Löslichkeitsdaten von Stickstoff in anderen Polymeren überein. *Barrer* (4) gibt z. B. die in Tabelle 7 aufgeführten Werte an.

Die Temperaturabhängigkeit ist dabei gering. Dies wird auch durch die Größe der Lösungsenthalpien ausgedrückt. Die Lösung von Stickstoff ist, wie aus dem Vorzeichen

Tabelle 7

Löslichkeit von N_2 in Polymeren nach *Barrer* (4)

Polymeres	Temperatur °C	Löslichkeitskoeffizient s cm³ (nTp)/cm³ torr	Lösungsenthalpie kcal/mol
Butadien-Äthyl-Methacrylat M. P.	39,5	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$	— 1,45
	55,0	$0{,}99 \cdot 10^{-4}$	
Butadienstyrol M. P.	20,0	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	— 1,63
	35,5	$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	
	64,2	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$	
Butadienacrylnitril	17,0	$0{,}83 \cdot 10^{-4}$	— 2,4
	38,1	$0{,}64 \cdot 10^{-4}$	
	59,5	$0{,}53 \cdot 10^{-4}$	
„Neopren" vulkanisiert	27,1	$0{,}71 \cdot 10^{-4}$	— 1,4
	36,4	$0{,}66 \cdot 10^{-4}$	
	54,1	$0{,}62 \cdot 10^{-4}$	

der Lösungsenthalpien hervorgeht, exotherm, wie bei der Quellung mit Wasser in 6-Nylon.

Die aus dem Koeffizienten der Abb. 33 gewonnenen Stickstoffdiffusionswerte von $DP/D\mathcal{L}$ (in Abb. 34 als punktierte Linie mit gekreuzten Meßpunkten eingezeichnet), die bei Annahme von $s = 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ cm³

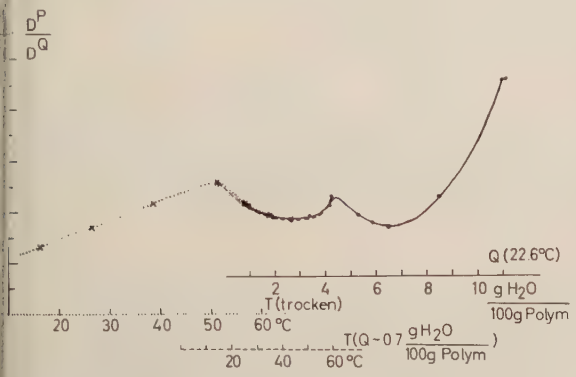


Abb. 34. Reduzierte Darstellung: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten aus stationären Messungen und den Koeffizienten aus Einstellvorgängen: 1. Als Funktion der Temperatur für absolut trockenes Material: Stickstoffdiffusion $DP/D\mathcal{L} = f(T)$. 2. Als Funktion der Temperatur für eine kleine konstante Wasserkonzentration: Wasserdiffusion $DP/DQ = f(T)$. 3. Als Funktion der Wasserkonzentration für konstante Temperatur (22,6° C): Wasserdiffusion $DP/DQ = f(c)$

(nTp) cm³ torr gewonnen wurden, stimmen im Temperaturbereich zwischen 47 und 62° C mit den Werten von DP/DQ für Wasser (Abb. 32) zwischen 15 und 35° C überein, wenn für diese Werte eine Temperaturverschiebung von ca. — 30° C angenommen wird. (Es entsprechen sich die Temperaturen 35:62, 25:55, 15:47° C.)[28]).

Die rechte Ordinate in Abb. 31 faßt diese „Temperaturverschiebung" aus den letzten Betrachtungen zusammen. Für jede Wasserkonzentration ergibt sich damit eine bestimmte unterschiedliche „Temperaturverschiebung" (linke Ordinate Abb. 31 ist dann bezogen auf die Temperatur für absolut trockenes Material).

Die Möglichkeit einer derartigen reduzierten Darstellung hinsichtlich Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit für die Wasserdiffusion und der Temperaturabhängigkeit für die Diffusion von Stickstoff dürfte andeuten, daß ein Weg zu einem in sich geschlossenen Bild für die Diffusion kleiner Moleküle im Nylon bestehen müßte. Eine folgende Arbeit soll einen Versuch darstellen, ein solches Bild zu schaffen, das zugleich mit anderen physikalischen Eigenschaften in Übereinstimmung steht.

[28]) Bei Wahl eines anderen Löslichkeitskoeffizienten s für Stickstoff in 6-Nylon würden die Stickstoffwerte sich in die Ordinatenhöhe weniger gut einpassen. Unterhalb 50° C könnte übrigens s mit der Temperatur variieren, ohne daß die „reduzierte" Darstellung verloren ginge.

Zusammenfassung

Die Diffusion von Wasser und Stickstoff in 6-Nylon wird am gleichen Material im stationären Fall und in zeitlichen Einstellvorgängen gemessen. Es wird gezeigt, daß in den meisten Fällen die Anwendung der *Fick*schen Gesetze zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten (bei genügend kleinen Konzentrationsdifferenzen in den Meßproben) zur Bestimmung der Temperatur und Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion erlaubt ist.

Es wurde darauf geachtet, daß die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten so ermittelt wurde, daß dabei stets gleiche Wasserkonzentration im Material vorhanden war. Die Konzentrationsabhängigkeit wurde bei einer Temperatur ausführlich untersucht.

Dabei ergaben sich unterschiedliche Diffusionskoeffizienten aus stationären und aus Einstellvorgängen.

Das Verhältnis dieser Diffusionskoeffizienten aber läßt sich für trockenes Material (Diffusion von Stickstoff) und für Material mit einem Wassergehalt von etwa 1% (Diffusion von Wasser) durch eine Art reduzierte Darstellung gemeinsam betrachten. In dieses Schema kann die Konzentrationsabhängigkeit des gleichen Verhältnisses für die Diffusion von Wasser bei einer konstanten Temperatur zwanglos eingeordnet werden. Der Gang dieses Verhältnisses als Funktion von Temperatur bzw. Konzentration scheint charakteristisch zu sein für Strukturänderungen im Material und auf die Existenz von übereinstimmenden Zuständen hinzuweisen. Der Zusammenhang zur Struktur wird in einer folgenden Arbeit noch eingehender diskutiert.

Diese Untersuchungen zeigen außerdem, daß die Vorbehandlung des Materials eine Rolle spielt.

Teil II folgt.

Schrifttum

1) *Hellmuth, E.*, Diplomarbeit (Marburg 1955). *Müller, F. H.* und *E. Hellmuth*, Kolloid-Z. **144**, 125 (1955).

2) *Fischer, Chr.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **101**, 43 (1942).

3) *Graham, T.*, Phil. Mag. **32**, 401 (1866).

4) *Barrer, R. M.*, Diffusion in and through Solids (Cambridge 1951).

5) *Jost, W.*, Diffusion in Solids, Liquids, Gases (New York 1952).

6) *Müller, F. H.*, Phys. Z. **42**, 123 (1941).

7) *Trifan, D. S.* und *J. F. Terenzi*, J. Polym. Sci. **28**, 443 (1958).

8) *Barrer, R. M.* und *J. A. Barrie*, J. Polym. Sci. **23**, 331 (1957).

9) *Bull, H. B.* J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1439 (1944).

10) *Engelter, Ad.* (unveröffentlichte Messung).

11) *Haase, R.*, Thermodynamik der Mischphasen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).

12) *Staab, H. A.*, Einf. in die theor. org. Chemie (Weinheim 1959).

13) *Pauling, L.* und *R. B. Corey*, Fortschr. Chem. organ. Naturst. **11**, 180 (1954).

14) *Jost, W.*, Diffusion, Methoden der Messung und Auswertung (Darmstadt 1957).

15) *Weidmann, W.*, „Durethan BK" (Farbenfabriken Bayer 1957).

16) *Rouse, P. E.*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1068 (1947).

17) *Crank, J.*, The Mathematics of Diffusion (Oxford 1956).

18) *Van der Vegt, A. K.*, in: *H. A. Stuart*, Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, 479 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956).

Aus dem Laboratorium für anwendungstechnische Grundlagenforschung der Firma KALLE AG, Wiesbaden-Biebrich

Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit von Kunststoff- und Hydratcellulose-Folien

Von H. Braunisch und H. Lenhart

Mit 8 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Infolge der zunehmenden Bedeutung der Kunststoffe und Folien für die verschiedensten Anwendungsgebiete haben sich in den letzten Jahren eine Reihe von Autoren eingehend mit der Durchlässigkeit für Gase und Dämpfe befaßt[1]). Über die Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit, deren Kenntnis für einige spezielle Verpackungsprobleme interessant ist, war bisher nur relativ wenig bekannt. Zu nennen sind lediglich die Arbeiten von *Simril* und *Hershberger* (2), *Heilman, Tammela, Meyer, Stannett* und *Szwarc* (3) sowie von *Weiß* (4). Während in der erstgenannten Veröffentlichung fast ausschließlich Permeationsdaten unterschiedlich vorbehandelter Hydratcellulosefolien aufgeführt sind, gibt die zweite Aufschluß über die Schwefelwasserstoffdurchlässigkeit einiger handelsüblicher US-Kunststoffolien. *Weiß* (4) endlich bestimmte den H_2S-Durchgang einer großen Zahl von Folientypen, erhielt dabei aber physikalisch unbefriedigende Diffusionszeitkurven, aus denen, wenn sie zutreffen, hervorgehen würde, daß die Permeationsvorgänge selbst beim Hochdruckpolyäthylen nach Stunden noch nicht stationär sind. Daher wurden diese Messungen von uns wiederholt und daneben die entsprechenden Ammoniakdurchlässigkeitswerte ermittelt.

Grundlagen

Unter der Permeation versteht man im allgemeinen den Durchgang von Gasen durch feste Membranen. Bei Kunststoffolien und Zellgläsern stellt man sich bekanntlich diesen Vorgang so vor, daß das Gas auf der Seite des höheren Partialdrucks gelöst wird, infolge des Konzentrationsgefälles durch die Folie diffundiert und auf der Niederdruckseite wieder abgegeben wird. Der Diffusionsvorgang in Festkörpern beruht auf der Fehlordnung der Gitterstruktur und geschieht durch Diffusion im Zwischengitterraum, durch Diffusion über Leerstellen oder durch gegenseitigen Platzwechsel von Atomen.

[1]) Eine Zusammenstellung der neueren Literatur am Schluß des Sammelberichts von *W. L. H. Moll* (1).

Der Diffusionsstrom j durch ein senkrecht auf dem Gradienten der Konzentration stehendes Flächenelement der Membran wird im stationären Fall bekanntlich durch das 1. *Fick*sche Gesetz

$$j = -D\frac{dc}{dx}$$

beschrieben, wobei die x-Koordinate senkrecht zu dem betrachteten Flächenelement angenommen wird, c die Konzentration und D der Diffusionskoeffizient ist. Da an der Grenze Gas–Folie ein Konzentrationssprung auftritt und genaue Konzentrationsmessungen in Festkörpern sehr schwer durchzuführen sind, bestimmt man im allgemeinen die Löslichkeit S des diffundierenden Gases als Funktion des Druckes p

$$c = S\,p\,.$$

Unter der Voraussetzung eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten erhält man

$$j = DS\frac{\Delta p}{d} = P\frac{\Delta p}{d}\,.$$

Die Größe $P = DS$ nennt man den Permeationskoeffizienten; d ist die Probenstärke. Die Erkenntnis, daß die Permeation durch die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten bestimmt ist, stammt von *Barrer* (5, 6).

Legt man an eine Membran eine konstante Druckdifferenz und trägt die durchgetretene Gasmenge graphisch gegen die Zeit auf, so ergibt sich im allgemeinen Fall ein Verlauf, wie er in Abb. 1 skizziert ist.

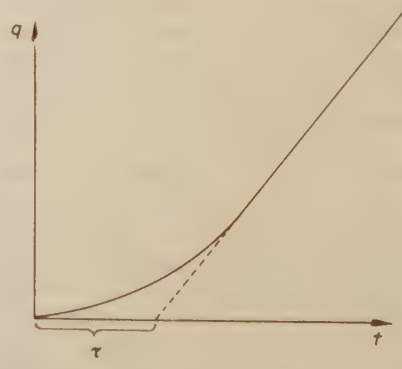


Abb. 1. Durch eine Membran permeierende Gasmenge q als Funktion der Zeit t

Erst nach längerer Zeit wird der Anstieg linear, wie es der stationären Diffusion entspricht. Der Abschnitt τ, den man durch Extrapolation des linearen Anstiegs erhält, läßt sich durch Lösen der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

(2. *Fick*sches Gesetz) unter Berücksichtigung der speziellen Anfangs- und Randbedingungen errechnen. Im Falle, daß die Gaskonzentration auf der einen Folienseite Null ist, resultiert

$$\tau = \frac{d^2}{6\,D}.$$

Aus einer Meßreihe sind somit die drei Größen P, D und S bestimmbar.

Versuchsanordnung und -durchführung

Während die oben zitierten amerikanischen Autoren auf der einen Seite der Folie ein Vakuum erzeugten und anschließend in einem bekannten Volumen die Druckzunahme in Abhängigkeit von der Zeit ermittelten, arbeitete *Weiß* (4) mit einem Partialdruckgefälle bei gleichem Absolutdruck (Atmosphärendruck). Da diese Apparatur einfach aufgebaut ist, wurde sie von uns bis auf geringe Abänderungen übernommen (vgl. Abb. 2).

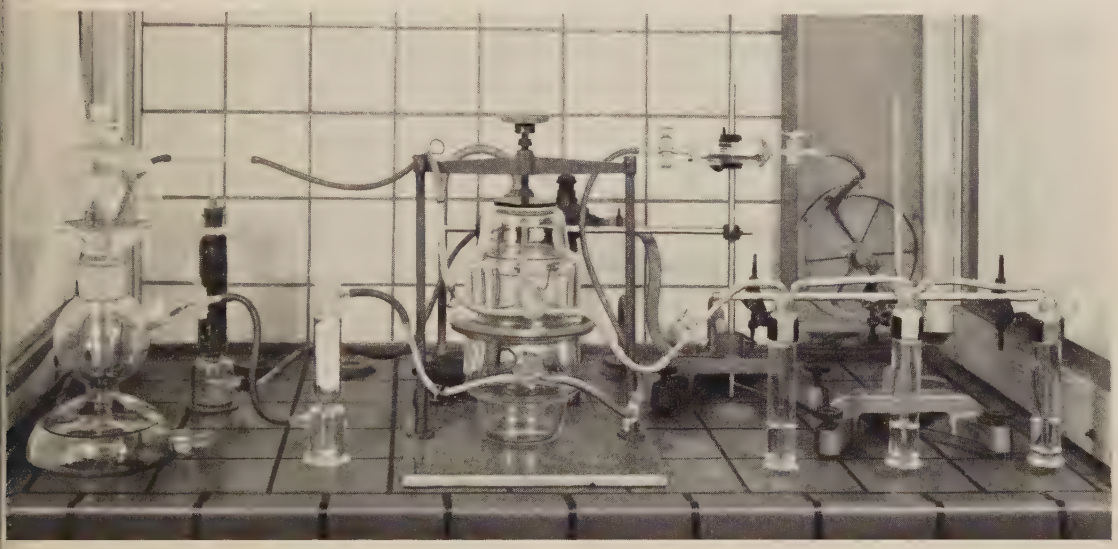


Abb. 2. Die Versuchsanordnung

Die zu untersuchende Folie wird hierbei zwischen zwei Exsikkatoren gelegt, deren Randflächen einander zugekehrt und gut gefettet sind. Der für die Diffusion zur Verfügung stehende freie Probendurchmesser beträgt 15 cm. Die Tubusöffnungen der Exsikkatoren sind mit je einem Normschliffkern verschlossen, durch welchen ein gebogenes Glasrohr sowie eine kurze Glasschliffhahnverbindung in den Exsikkatorraum münden. Um Undichtigkeiten zwischen Folie und Exsikkatorrand auszuschließen, werden die Exsikkatoren mit einer Spindelpresse zusammengedrückt. Anschließend wird durch beide Hälften ca. 10 Minuten lang ein kräftiger Strom getrocknete Luft geleitet und darauf 5 Minuten lang in die untere Zellenhälfte über Calciumchlorid getrocknetes H_2S-Gas aus einem *Kipp*schen Apparat bzw. mit Ätzkali getrocknetes NH_3-Gas aus einer käuflichen Stahlflasche geleitet.

Da die Gasdurchlässigkeit von Zellglas, im Gegensatz zu den Kunststoff-Folien, im allgemeinen stark von der Feuchte abhängt, wurden die zu untersuchenden Proben bei verschiedenen Feuchten konditioniert und anschließend in den Exsikkator entsprechend feuchte Luft bzw. feuchtes Gas eingeleitet.

Nach Beendigung der Prüfgaszufuhr ist die Luft aus der einen Zellenhälfte keineswegs vollständig verdrängt. Um diese nicht unerhebliche Fehlerquelle zu beseitigen, wurde an den Glasschliffhahn des unteren Exsikkators eine Gaspipette mit bekanntem Volumen angeschlossen, so daß das aus dem Exsikkator austretende Gas-Luft-Gemisch die Pipette passieren muß. Nach 5 Minuten Einleitungsdauer kann man annehmen, daß in der Pipette annähernd die gleichen Verhältnisse herrschen wie im unteren Exsikkatorraum. Während der dem Einleiten folgenden Diffusionszeit wird die Pipette mit trockener Luft ausgeblasen und, wie später ausführlich beschrieben, der Prüfgasgehalt ermittelt. Da das Volumen der Gaspipette bekannt ist, kann aus dem Ergebnis der Partialdruck des Prüfgases im unteren Exsikkator errechnet werden.

Nach der Diffusionszeit wird zuerst der untere Exsikkator mit trockener Luft ausgeblasen und anschließend das durch die Folie hindurch in den oberen Exsikkator diffundierte Gas mit der dort vorhandenen Luft in Waschflaschen geleitet.

Diese enthielten, wenn die Schwefelwasserstoffdurchlässigkeit bestimmt werden sollte, eine Cadmiumacetat-Lösung (25 g Cadmiumacetat, 10 cm³ konz. Essigsäure, 465 cm³ dest. Wasser). Das entstehende Cadmiumsulfid wird zweckmäßigerweise mit Kupfersulfatlösung nach *Biltz-Fischer* (7) umgesetzt. Da das Kupfersulfid beim Trocknen leicht oxydiert und Schwefel abgibt, wird es durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt und anschließend gewogen. Es empfahl sich, drei Waschflaschen hintereinander zu schalten und diese in ein ca. 80° C heißes Wasserbad zu geben, da die Fällung in der Wärme schneller und vollständiger verläuft.

Für die Bestimmung der Ammoniakdurchlässigkeit wurde $n/10$ H_2SO_4 in den Waschflaschen vorgelegt und

die nicht verbrauchte Schwefelsäuremenge anschließend mit $n/10$ KOH in Gegenwart von Methylrot als Indikator zurücktitriert.

Um evtl. auftretende Undichtigkeiten an den gefetteten Schliffrändern sofort zu erkennen und beseitigen zu können, wurde dort mit Bleiacetatlösung getränktes Filterpapier bzw. Lackmuspapier befestigt und laufend kontrolliert.

Ein geringer Fehler entsteht dadurch, daß bei Beginn des Einleitens nicht sofort der Endwert des H_2S-Partialdruckes vorhanden ist, der später zur Berechnung herangezogen wird. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wurde das Gas bei jedem Versuch nur 5 Minuten lang eingeleitet und diese Zeit zur Diffusionszeit hinzugerechnet.

Ergebnisse

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden die folgenden von der Fa. Kalle AG gefertigten Folien auf ihre Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit geprüft.

Tabelle 1

Folie	Anmerkung	Stärke (μ)
Suprathen ®	Hochdruckpolyäthylenfolie	49
V 56	Niederdruckpolyäthylenfolie	48
V 57	Niederdruckpolyäthylenfolie, biaxial gereckt	40
VK 166	Polypropylenfolie	54
VK 167	Polypropylenfolie, biaxial gereckt	38
Supronyl ®	Polyamidfolie, weichmacherhaltig	43
Supronyl ® S	Polyamidfolie, weichmacherfrei	95
Genotherm ® UG	PVC-Folie, weichmacherfrei	40
Hostaphan ®	Polyäthylenterephthalatfolie	43
Hostaphan ® PE	Verbundfolie: 12, 5 μ Hostaphan, 50 μ Suprathen	62,5
Hostaphan ® PEX	Verbundfolie: PVD*-beschichtetes Hostaphan PE	67,5
Acetat	Triacetatfolie, weichmacherhaltig	41
Cellophan ® PT 300	Hydratcellulosefolie, unlackiert	22
Cellophan ® MSAT 350	Hydratcellulosefolie, beidseitig nitrolackiert	25
Cellophan ® LSAT 350	Hydratcellulosefolie, beidseitig leicht nitrolackiert	25
Cellophan ® MXT 350/1	Hydratcellulosefolie, beidseitig PVD-beschichtet	25
Cellophan ® MXT 500/5	Hydratcellulosefolie, beidseitig PVD-beschichtet	32
Cellophan ® PE 35/50	Verbundfolie: Nitrolackierte Hydratcellulosefolie, 50 μ Polyäthylen	75

*) PVD wird als Abkürzung für Polyvinylidenchlorid verwendet.

Die durch Wägung oder Titration erhaltenen Werte wurden stets auf cm³ Gas unter Normalbedingungen (0° C, 760 Torr) umgerechnet und auf eine Prüffläche von 1 m² und ein Partialdruckgefälle von 760 Torr bezogen.

In den Abbildungen 3 bis 6 sind die an den Kunststoffolien ermittelten Daten gegen die Diffusionszeit aufgetragen.

Es ist ersichtlich, daß die Lösungsvorgänge im allgemeinen so schnell beendet sind, daß sie sich auf den Kurvenverlauf nicht auswirken. Lediglich das Genotherm UG, Supronyl S, Hostaphan sowie die Verbundfolien Hostaphan PE und Hostaphan PEX zeigen bei der Permeation von Schwefelwasserstoff deutlich Anlaufvorgänge.

Aus dem linearen Anstieg ergeben sich für stationäre Diffusion die nachstehenden Gasdurchlässigkeitswerte bzw. Permeationskoeffizienten.

Zum besseren Vergleich sind in dieser Tabelle bei homogenen Folien die auf eine Probenstärke von 40 μ umgerechneten Gasdurchlässigkeitswerte angegeben. Für die Permeationskoeffizienten wurde die in der Literatur übliche Dimension gewählt. P ist demnach die bei einem Partialdruckgefälle von 1 cm Hg in 1 sec durch eine Probe von 1 cm² Fläche und 1 cm Dicke permeierende Gasmenge [cm³ (NTP)].

Bei der Polyäthylenterephthalatfolie, der Hart-PVC-Folie und der weichmacherfreien Polyamidfolie ist es möglich, durch Extrapolation des linearen Anstiegs neben dem

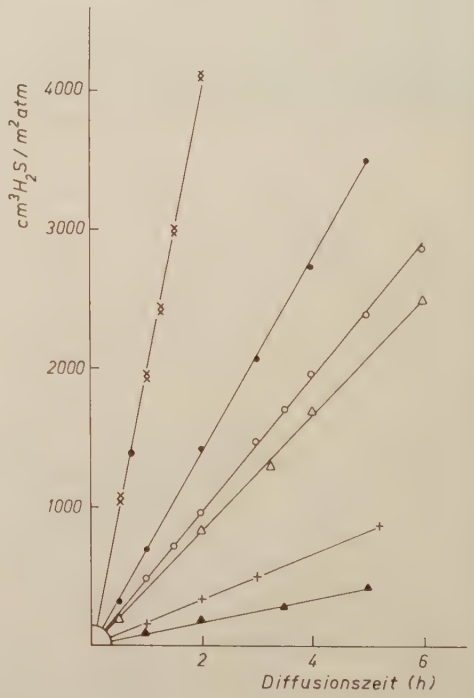


Abb. 3. Schwefelwasserstoffdurchgang bei 20° C in Abhängigkeit von der Zeit. × Suprathen, 49 μ, ○ V 56, 48 μ, △ V 57, 40 μ, + VK 166, 54 μ, ● Acetat, 41 μ, ▲ VK 167, 38 μ

Tabelle 2

Folie	Permeationskoeffizienten P [(cm³ (NTP) cm⁻¹ sec⁻¹ (cm Hg)⁻¹] × 10¹¹ bei 20° C		Durchlässigkeit [(cm³ (NTP) m⁻² (24 h)⁻¹ atm⁻¹)] bei 20° C		
	für H_2S	für NH_3	Stärke (μ)	für H_2S	für NH_3
Suprathen	363	277	40	59500	45500
V 56	86	106	40	14000	17500
V 57	60	76	40	9900	12500
VK 166	32,6	91,8	40	5350	15100
VK 167	11,1	48,4	40	1820	7960
Supronyl	16,8	103	40	2750	16900
Supronyl S	0,94	11,7	40	155	1930
Genotherm UG	1,90	49,1	40	317	8080
Hostaphan	1,85	15,1	40	304	2480
Hostaphan PE	2,76	—	63	290	—
Hostaphan PEX	0,31	—	67,5	30	—
Acetat	106	1200	40	17300	181000

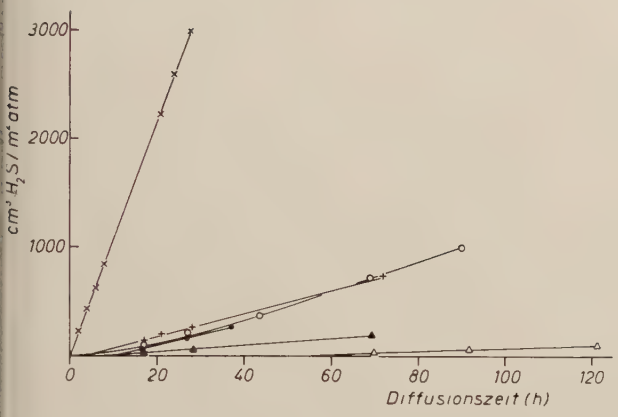


Abb. 4. Schwefelwasserstoffdurchgang bei 20° C in Abhängigkeit von der Zeit. × Supronyl, 43 μ, ○ Genotherm UG, 40 μ, + Hostaphan PE, ● Hostaphan, 43 μ, △ Hostaphan PEX, ▲ Supronyl S, 95 μ

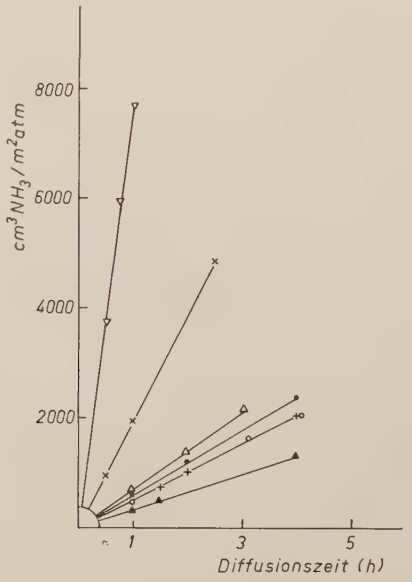


Abb. 5. Ammoniakdurchgang bei 20° C in Abhängigkeit von der Zeit. ▽ Acetat, 39 μ, △ Supronyl, 41 μ, × Suprathen, 39 μ, ● V 56, 48 μ, + V 57, 39 μ, ○ VK 166, 51 μ, ▲ VK 167, 39 μ

Permeationskoeffizienten auch die Löslichkeit und den Diffusionskoeffizienten für H_2S zu ermitteln. Man erhält

Tabelle 3

Folie	Diffusionskoeffizient (cm² sec⁻¹)	Löslichkeit [cm³ (NTP)/cm³ (cmHg)]
Hostaphan	$0{,}71 \cdot 10^{-10}$	0,26
Supronyl S	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$	0,027
Genotherm UG	$0{,}46 \cdot 10^{-10}$	0,41

Auch bei den Zellgläsern gehen mit Ausnahme der PVD-beschichteten Typen die Lösungsvorgänge so schnell vonstatten, daß

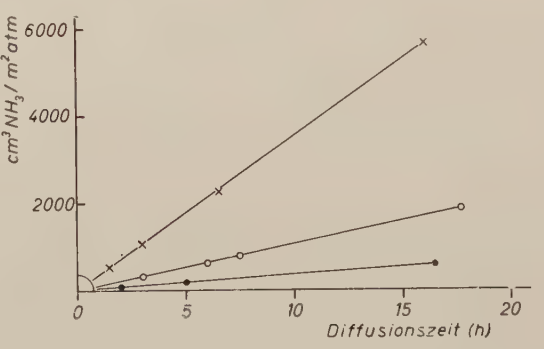


Abb. 6. Ammoniakdurchgang bei 20° C in Abhängigkeit von der Zeit. × Genotherm UG, 38 μ, ○ Hostaphan, 39 μ, ● Supronyl S, 92 μ

Tabelle 4

Cellophantype	Stärke (μ)	Durchlässigkeit [cm³ (NTP) m⁻² at m⁻¹ (24 h)⁻¹] für H_2S bei 0% r. F.	50% r. F.	85% r. F.	für NH_3 bei 0% r. F.	50% r. F.	85% r. F.
PT 300	22	10	2400	24000	70300	$> 10^6$	$> 10^6$
LSAT 350	25	120	2160	56400	—	—	—
MSAT 350	25	100	1450	10800	34500	91800	180000
MXT 350/1	25	< 1	< 1	ca. 8	Wegen Zerstörung der PVD-		
MXT 500/5	31	< 1	< 1	ca. 1	Schicht nicht meßbar		
Cellophan PE	74	52	2350	21700	—	—	—

sie sich im Kurvenverlauf nicht bemerkbar machen.

In den Abb. 7 und 8 ist die Gasdurchlässigkeit gegen die relative Feuchte aufgetragen, und zwar wegen der sehr großen Abhängigkeit in logarithmischem Maßstab. Die H_2S-Schicht auf den Cellophanen MXT bei NH_3-Einwirkung gelb an und verliert im Laufe der Zeit ihre Schutzwirkung.

In der Tabelle 4 sind zur besseren Übersicht die Permeationsdaten der Cellophane bei den drei Feuchten 0, 50 und 85% r. F. zusammengestellt.

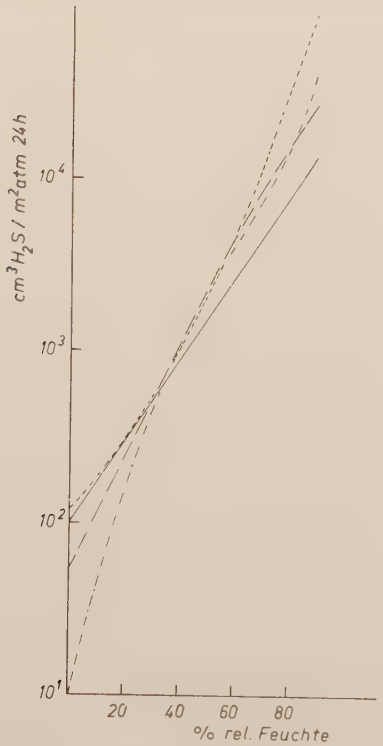


Abb. 7. Schwefelwasserstoffdurchlässigkeit bei 20° C in Abhängigkeit von der Feuchte. —·—·— Cellophan PT 300, ------- Cellophan LSAT 350, ——— Cellophan MSAT 350, — — — Cellophan PE

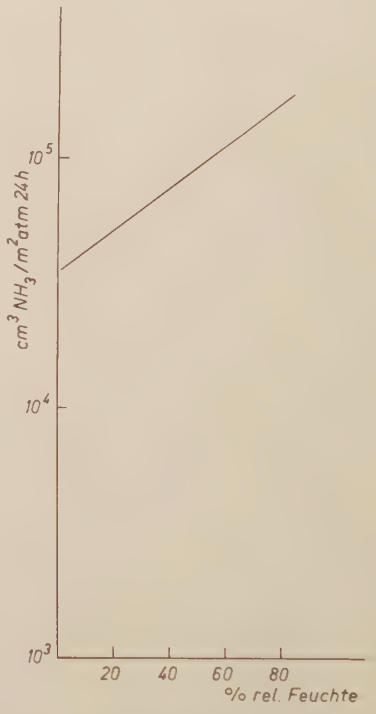


Abb. 8. Ammoniakdurchlässigkeit von Cellophan MSAT bei 20° C in Abhängigkeit von der Feuchte

Durchlässigkeit der PVD-beschichteten Hydratcellulosefolien ist so gering, daß sie nur bei hohen Feuchten zu messen war. Der NH_3-Durchgang der unlackierten Type PT 300 hingegen liegt so hoch, daß er nur für die trockene Folie ermittelt werden konnte. Da Polyvinylidenchlorid von Ammoniak angegriffen wird (8), färbt sich die PVD-

Der mit der von uns benutzten Apparatur zu erfassende Durchlässigkeitsbereich reicht von etwa 1 bis 10^6 [cm³ (NTP)m⁻² atm⁻¹ (24 h)⁻¹]. Obwohl der Partialdruck stark schwankte, konnte bei allen Messungen keine Abhängigkeit der Permeationswerte vom Partialdruck festgestellt werden. Die Permeationskoeffizienten müssen also weitgehend als konzentrationsunabhängig angesehen werden.

Diskussion

Aus der Tabelle 2 geht deutlich hervor, daß die einzelnen Hochpolymeren in verschiedenem Maße gasdurchlässig sind. Besonders groß sind die Permeationswerte der Polyolefine und des Celluloseacetats, wobei bei den ersteren der Einfluß der Dichte ($V\ 56 : \varrho$ = 0,95 g/cm³; Suprathen: ϱ = 0,92 g/cm³) und der biaxialen Reckung auf die Gasdurchlässigkeit unverkennbar ist.

Wie sehr durch Weichmacherzusätze die Gasdurchlässigkeit erhöht werden kann, ist an den Polyamidfolien zu ersehen. Bekanntlich wird durch den Weichmacher die Beweglichkeit der Molekülketten und damit die Permeabilität vergrößert.

Polyäthylenterephthalat-, Genotherm UG- und Supronyl S-Folien sind relativ gasdicht. Das liegt sicherlich an ihrer verhältnismäßig großen Dichte (Hostaphan: ϱ = 1,4 g/cm³, Supronyl S: ϱ = 1,14 g/cm³, Genotherm UG: ϱ = 1,4 g/cm³), wahrscheinlich aber auch an einer geringen Beweglichkeit der Ketten infolge der stark polaren Gruppen, die diese Folien enthalten.

Ein Vergleich der Tab. 2 mit Literaturwerten zeigt, daß die Gasdurchlässigkeit der Hochpolymeren in der Reihenfolge N_2, O_2, CO_2, H_2S, NH_3 ansteigt. Von den drei erstgenannten Gasen ist bekannt, daß das Verhältnis der Permeationskoeffizienten bei allen Kunststoffen weitgehend konstant ist (9). Es kann also keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen diesen Gasen und den Folien bestehen. Anders ist es jedoch bei den Gasen H_2S und NH_3. Das Verhältnis der Durchlässigkeitswerte ist keineswegs mehr konstant, sondern variiert sehr stark. Obwohl eine Konzentrationsabhängigkeit der Permeationskoeffizienten nicht beobachtet werden konnte, muß hier schon mit beachtlichen Wechselwirkungen zwischen diesen Gasen und den Kunststoffen gerechnet werden.

Die Durchlässigkeit der Cellulosehydratfolien für die Gase N_2, O_2 und CO_2 steigt bekanntlich mit wachsender Feuchte sehr steil an (10). Man erklärt sich das durch die Weichmacherwirkung des Wassers (Erhöhung der Kettenbeweglichkeit) und die Aufweitung des Molekülgitters infolge der Quellung. Das gleiche gilt für die Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit, nur daß wegen der weitaus größeren Löslichkeit dieser Gase in Wasser [bei 0° C und 760 Torr Partialdruck 4670 cm³ (NTP)/1 H_2O bzw. 1180000 cm³ (NTP)/1 H_2O] die Durchgänge sehr viel höher liegen.

Im allgemeinen ist die Gasdurchlässigkeit von trockenem Zellglas sehr gering. Es überrascht daher die außerordentliche Höhe des NH_3-Durchgangs durch dieses Material. Sehr wahrscheinlich wirkt das Ammoniak selbst weichmachend auf das Hydratcellulosegerüst.

Die Differenzen zwischen den einzelnen Zellglastypen sind durch unterschiedliche Weichmacher, unterschiedliche Weichmacherkonzentrationen und Lackierungen zu erklären. Eine PVD-Beschichtung wirkt wie gegen andere Gase so auch gegen H_2S in hohem Maße gasdurchlässigkeitsvermindernd.

Besitzt eine Folie stark unterschiedliche Permeationskoeffizienten für zwei Gase, so können mit ihrer Hilfe Gasgemische getrennt werden. Für die Trennung von Ammoniak-Luftgemischen sind Hydratcellulosemembranen besonders geeignet.

Wir möchten Herrn Dr. *Deile* für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie Herrn Dr. *Krämer* für seine Unterstützung und zahlreiche Diskussionen danken.

Zusammenfassung

Die Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit einer Reihe von Kunststoff- und Hydratcellulosefolien wurde bestimmt. Aus den Anlaufvorgängen konnten zum Teil auch die Diffusionskoeffizienten und die Werte für die Löslichkeit ermittelt werden. Die Ergebnisse werden diskutiert.

Schrifttum

1) *Moll, W. L. H.*, Kolloid-Z. **167**, 55–62 (1959).
2) *Simril, V. L.* and *A. Hershberger*, Mod. Plastics **27**, (7) 97–102 (1950).
3) *Heilman, W., V. Tammela, J. A. Meyer, V. Stannett* and *M. Szwarc*, Ind. Engng. Chem. **48**, 821 bis 824 (1956).
4) *Weiß, R.*, Schunk & Ebe Blätter, Heft **16**, 15 bis 21 (Nov. 1957).
5) *Barrer, R. M.*, Diffusion in and through solids (Cambridge 1951).
6) *Barrer, R. M.*, Kolloid-Z. **120**, 177–186 (1952).
7) *Biltz-Fischer*, Ausführung quantitativer Analysen (Stuttgart 1953).
8) *Pummerer, R.*, Chemische Textilfasern, Filme und Folien (Stuttgart 1953).
9) *Stannett, V.* and *M. Szwarc*, J. Polymer Sci. **16**, 89–91 (1955).
10) *Buchner, N.*, Papier **14**, (4), 123–130 (1960).

From the Research Laboratory, Teikoku Rayon Co., Iwakuni (Japan)

The Change of Birefringence Sign, Density, and Opacity of an Acrylic Fiber

By Kazuo Koyano and Hideo Nagao

With 2 figures in 3 details and 3 tables

(Received December 1, 1960)

Introduction

The signs of birefringence of acrylic fibers (containing more than 90% acrylonitrile) are almost all negative, and the absolute value and its change caused by stretching are too small to measure the orientation of chain molecules of the fiber (1, 2, 3). Meanwhile, some of the acrylic fibers have positive birefringence; an Orlon (a trade name) has positive birefringence (1), in Acrylbel (a trade name) there are fibers with positive birefringence as well as negative one mixed. An acrylic fiber, on stretching, changes its sign of birefringence from negative to positive (2). By what these changes of sign are caused, has not been accounted for.

As for density, that is to be a measure of crystallinity of a polymer, acrylic fibers have values between 1.13 and 1.17 (4), though the crystallinity of the polymer is not conspicuous (5). The reason why the density of the fiber is in the above range and the dependence of the density on stretching is not known enough.

Further, on stretching acrylic fibers they become opaque near the drawability limit, and fracture at last. The turning opaque is a phenomenon that is common to polymers, and is due to the nucleation and propagation of a crack, which are investigated in detail of polymethylmethacrylate (6, 7). Crystallization may also contribute to the phenomenon if a polymer is crystallizable on stretching as in polyethyleneterephthalate (8). An acrylic fiber, however, is found to become opaque on a stretching condition of a small draw ratio. This phenomenon is to be discriminated from the above one.

In this work, the signs of birefringence and density of an acrylic fiber made by stretching on various conditions were measured, and the relation between these and opacity was investigated.

Materials

A copolymer of acrylonitrile, of which the constitution was in feed ratio acrylonitrile 95, methacrylate 5, and acrylic acid 5 by weight, the reduced viscosity η_{sp}/C (concentration $C = 2.0$ g/l) was 0.16, and the density was 1.193, was dissolved in dimethylformamide. The specimen of the fiber was made by dry-spinning of the solution. The fiber consisted of 18 filaments, the diameter of a filament was 23.2 μ assuming a round cross section, the density was 1.180, the sign of birefringence was negative, and the remaining solvent was 5%.

Experimental

Cantilever type stretching was made in a soybean oil bath using the specimen of 20 mm length and at the deforming speed of 300%/min. Stress-strain curves were recorded by means of a strain gauge. After stretching the specimen was washed with carbontetrachloride.

Continuous stretching was made between pairs of advancing feed rollers and draw rollers (*Nelson* type roller) using a bath of overflowing type for the stretchings in water and ethyleneglycol. A washing water bath was added after the ethyleneglycol bath. For the stretching in superheated water vapor, a double cylinder bath, of which the inner cylinder was perforated, was used. Water vapor was blowed into the space between the outer and the inner cylinder thus preventing the stretching fiber from being struck directly by steam. As an air bath, a heated block with a groove was used. In each bath, no hook or pin was set in the stretching zone. The length of baths was from 30 to 90 cm. The specimen of the fiber was fed at the speed of 5.0–15.0 m/min.

Density was measured by density gradient tube method (9) using n-heptane as a light liquid and carbontetrachloride as a heavy one. A bundle of fibers was tied to make a small pellet sample. Samples were vacuum dried at the boiling point of carbontetrachloride for 8 hrs. before measurement. Sample size was 3 for the cantilever type stretching and 10 for the continuous one.

The sign of birefringence was determined by a polarizing microscope of type POH made by Nippon Kōgaku Co. using a first order red plate of retardation 530 mμ at the position of crossed nicols. The light source was a lamp for daylight illumination. The samples of fibers were mounted in Canada balsam. The sign of a fiber is negative if it appears yellow when its length direction is at the 45 degrees position, perpendicular to the length direction of the first order red plate, and purple when rotated to the 135 degrees position, parallel to the plate. On the contrary, the sign is positive if the fiber appears purple at the 45 degrees position, and yellow at 135 degrees position. The sample size was 10.

Results

Cantilever stretching

The densities of the stretched fibers in soybean oil are shown in the upper part of fig. 1. They increase slightly with the stretching temperature and draw ratio. The signs of birefringence are all negative. The stress-strain curves (not shown) measured incidentally resemble those of polyvinylchloride fiber in shape (10). The natural draw ratio (8) is so small that the fiber is immediately stretched uniformly.

Continuous stretching in water

The densities are shown in the lower part of fig. 1. They are also given in table 1a with the signs of birefringence and opacity. The densities, differing from those stretched in soybean oil, decrease as the stretching

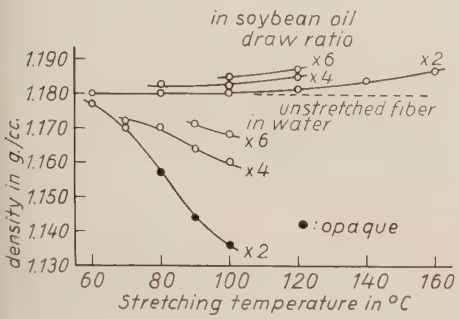


Fig. 1. Densities of an acrylic fiber stretched in soybean oil and water against stretching temperature

temperature approaches the boiling point of water, and especially at the small draw ratio. The appearance of the fiber is milky and opaque, and the cross section of those examined microscopically is non-uniform as shown in fig. 2a with that of transparent one. The sign of birefringence becomes positive, or peculiar, that is, positive and negative parts coexist irregularly in a single fiber. As this change of sign of birefringence was not observed in the stretching in soybean oil, it seemed that the change of sign was due to the shape birefringence caused by diffusion of medium water into the fiber and being fixed in it during stretching rather than the change of polarizability of the structural unit accompanied by modification of the crystalline form. To ascertain the postulate, the fiber was vacuum dried (5 mm Hg) at 100° C, and removed of the water which presumably fixed in the fiber. As expected, the sign was restored to negative, and the density was also recovered as shown in table 1b. The positive sign is hardly restored to negative by drying at the temperature of 90° C for 4 hrs. though it can be not birefringent, or peculiar as stated above. The temperature of 100° C is necessary to restore the sign from positive to negative. The more opaque the fiber is and the lower density it has, the less complete the recovery of density by the drying. The same results were obtained, irrespective of time of the fiber staying in a bath. The drawing point is the inlet of a bath, entering a bath at the room temperature, the fiber necks down on the spot and the drawing point is fixed at the inlet.

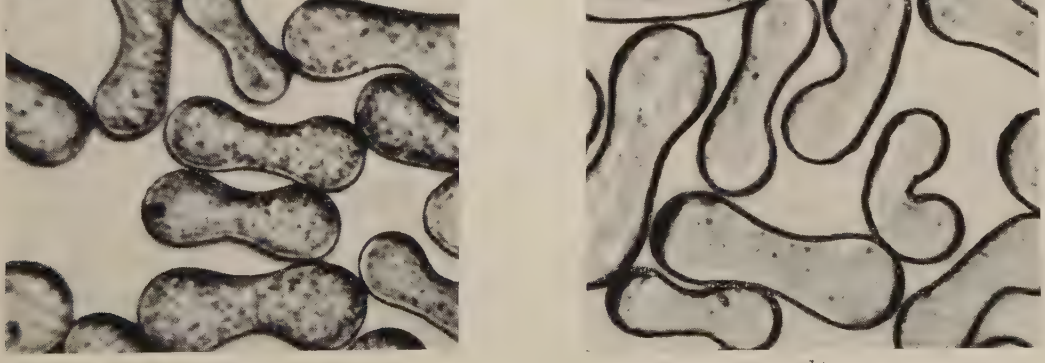
Next, two stepwise stretchings were done in boiling water. In the first step, stretched at a small draw ratio, the fiber thereafter was again stretched at a small draw ratio. Then the stretched fiber is less opaque in its appearance because of its fineness, however, the densities measured, as given in table 2a, are still low, and the signs of birefringence are positive indicating the phenomenon occurred already in the first step still exists after the second step. The fiber too, is restored of its sign and density after drying in vacuum at 100° C as shown in table 2b.

Stretching in other media

The results of stretching in superheated water vapor, hot air, and ethyleneglycol are given in table 3.

The densities of the fiber stretched in superheated water vapor are the same as those of unstretched, except the one with the draw ratio of 2 at 100° C which is translucent. The signs of birefringence are all negative except only one.

For the stretching in hot air, all the densities are the same as those of unstretched, the signs are all negative, and unlike the



a) b)

Fig. 2. Cross sections of an acrylic fiber (× 400). a) opaque. b) transparent

Table 1

Density, opacity, and the sign of birefringence of an acrylic fiber stretched in water.
a) before drying, b) after drying

* ○: transparent, ▽: translucent, ●: opaque, ** positive and negative parts coexist irregularly in a single fiber

stretching temperature	draw ratio	density	opacity*	sign of birefringence of 10 samples +	—	peculiar**
a) before drying						
60° C	2	1.177	○	0	10	0
70	2	1.170	○	0	10	0
70	4	1.171	○	1	9	0
80	2	1.157	●	1	4	5
80	4	1.170	○	1	8	1
90	2	1.144	●	8	0	2
90	4	1.164	○	2	7	1
90	6	1.171	○	0	8	2
100	2	1.136	●	9	0	1
100	4	1.160	○	6	0	4
100	6	1.168	○	1	2	7
b) after dreying						
60° C	2	1.184		0	10	0
70	2	1.180		0	10	0
70	4	1.185		0	10	0
80	2	1.175		0	10	0
80	4	1.181		0	10	0
90	2	1.160		0	1	9
90	4	1.175		0	8	2
90	6	1.177		1	9	0
100	2	1.158		0	8	2
100	4	1.173		0	9	1
100	6	1.178		0	8	2

Table 2

Density, opacity, and the sign of birefringence of an acrylic fiber stretched two stepwise in boiling water.
a) before drying, b) after drying
* and ** as in table 1

stretching temperature	draw ratio	density	opacity*	sign of birefringence of 10 samples +	—	peculiar**
a) before drying						
100° C	3 × 1.5	1.141	○	10	0	0
	2 × 2	1.132	○	10	0	0
	2 × 3	1.139	○	10	0	0
	3 × 2	1.142	○	10	0	0
b) after drying						
	3 × 1.5	1.164		0	7	3
	2 × 2	1.161		0	7	3
	2 × 3	1.169		0	7	3
	3 × 2	1.171		0	9	1

Table 3

Density, opacity, and the sign of birefringence of an acrylic fiber stretched in various media.
* and ** as in table 1

stretching temperature	draw ratio	density	opacity*	sign of birefringence of 10 samples +	—	peculiar**
in super heated water vapor						
100° C	2	1.169	▽	0	10	0
	4	1.180	○	1	9	0
	6	1.181	▽	0	10	0
120° C	2	1.179	○	0	10	0
	4	1.182	○	0	10	0
	6	1.182	○	0	10	0
150° C	2	1.181	○	0	10	0
	4	1.181	○	0	10	0
	6	1.181	○	0	10	0

retching in water the fiber becomes opaque a large draw ratio near the drawability limit. As for the stretching in ethyleneglycol, nsities are higher than those in other edia, and close to the value of polymer elf. The signs are all negative as those of retching in hot air.

iscussion

The opacity phenomenon that has been scribed above, is observed also in others hich are made by dry-spinning. A polynylchloride fiber, Teviron (a trade name, y-spun from a benzene-aceton mixture lution), stretched in various media, is also und to be made opaque in water and water apor leaving microscopic coarse surfaces. was proposed, for the opacity, that the maining solvent evaporated vigorously om the fiber during the stretching in water nd water vapor on account of a steam istillation effect thus leaving the coarse rfaces that were holes from which the lvent escaped to evaporate (11).

However, dimethylformamide, being misble with water at all proportions, is never eam distilled, and doesn't boil below 100° C. he opacity caused by vigorous evaporation frequently observed in paints. Containing uch solvents with low boiling points, paints re cooled on the surface by the vigorous vaporation of the solvents, then the moisture n air condenses, penetrates into the surface, recipitates polymer, and at last makes the rface of the film white. This is liable to ccur in lacquers especially when temperaure and humidity are high (12 and 13).

In view of the effect of medium on stretchng that the sign of birefringence changes nly in stretching in water and water vapor, is considered that the change of sign has ot been brought about by the change of ntrinsic birefringence caused by the change f polarizability of the structural unit ccompanied by modification of the crystalne form (hydrogen bonding or chain olding, for example) during the orientation f chain molecules in stretching, but brought bout by the shape birefringence caused by ater which is nonsolvent for the polymer enetrating into the fiber during stretching, recipitating the polymer melted partly in he presence of the remaining solvent to nake the fiber opaque, substituting for the lvent, and being fixed in the fiber. Namely, ne phenomenon analogous to that observed equently in wet spinning process, has ccurred at stretching process in this case.

If an assembly of parallel and similar thin cylindrical rodlets with refractive index n_1 (the mean value, in the case of an anisotropic rodlet) are imbedded in a medium refractive index n_2, and the rodlets occupy a small fraction of the total volume, it was shown by *Wiener* that:

$$n_e^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 ,$$

$$n_0^2 = n_2^2 \frac{(1+f_1) n_1^2 + f_2 n_2^2}{(1+f_1) n_2^2 + f_2 n_1^2} \qquad [1]$$

and

$$n_e^2 - n_0^2 = \frac{f_1 f_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{(1+f_1) n_2^2 + f_2 n_1^2} . \qquad [2]$$

In the above formulae, f_1 and f_2 are volume fractions of rodlets and a medium, $f_1 \ll 1$ as stated above, and n_e and n_0 are refractive indices for the extraordinary and ordinary rays which vibrate parallel and perpendicular to the fiber axis.

Such an assembly therefore behaves as a positive unaxial crystal with its optic axis parallel to the axes of the rodlets, namely, the axis of the stretched fiber. The formulae hold even for values of f_1 that are not very small compared to unity, provided that the difference between the refractive indices n_1 and n_2 is small (14).

If the degree of swelling is defined by $q = V_a/V_0$ (V_a and V_0 are swollen and dry volume of rodlets), then the shape birefringence is given as follows:

$$n_e - n_0 = \sqrt{\frac{1}{q} n_1^2 + \left(1 - \frac{1}{q}\right) n_2^2} - n_2 \sqrt{\frac{(q+1) n_1^2 + (q-1) n_2^2}{(q+1) n_2^2 + (q-1) n_1^2}} , \qquad [3]$$

where

$$f_1 = 1/q , \; f_2 = 1 - 1/q, \text{ and } 1 \leqq q < \infty ,$$

and it has a maximum at $q = 2$ for definite values of n_1 and n_2, and the minimum of zero at $n_1 = n_2$ for a definite q (15).

The intrinsic birefringences of acrylic fibers which are determined in well dried state by retardation method are between —0.0030 and —0.0010 depending somewhat on draw ratios. The cross sections which are not always round also make it difficult to determine accurately. The swelling degree, which gives rise to the shape birefringence capable of compensating the negative intrinsic birefringence, has been calculated by making use of the above formula as 0.0020 for water at $q = 1.10$ ($f_2 = 9.0\%$), 0.0011 for dimethylformamide and ethyleneglycol at $q = 2.00$ ($f_2 = 50\%$), and 0.0003 for soybean oil at $q = 2.00$ ($f_2 = 50\%$). In the calculation, the value of 1.51 determined by *Becke* method was used for the mean refractive index n_1.

Accordingly, of the media, only water, having a refractive index of the most deviated from n_1, has the possibility of compensating the negative intrinsic birefringence. It may seem improbable that 9.0% of water is fixed in the fiber, though it is natural remembering the hypotheses of

Wiener's theory, especially that of $f_1 \ll 1$. However, the porosity indicated by the low density has the effect to lower the refractive index of the medium and enables the shape birefringence large enough to compensate the negative intrinsic birefringence at low swelling degree. In a case of cellulose fiber, the effect of water on birefringence was investigated separately at low and high degrees of swelling (15). At low degrees of swelling, the birefringence decreases inversely with q, but doesn't change its sign. Therefore, so far, there is no explanation other than the shape birefringence for the change of sign, but the possibility of crystalline modification not considered above, also could not be quite excluded.

The mechanism of the phenomenon having been discussed, on what condition it occurs now has to be discussed. The condition depends on the mutual diffusion between water and the remaining solvent dimethylformamide. The factors determining the phenomenon are the fineness of the fiber, the quantity of the remaining solvent, and stretching temperature. In the stretching at temperatures below 60° C in water, or above 100° C in water vapor, only the remaining solvent, restraining water from diffusing into the fiber, can diffuse or vaporize out of the fiber. Especially at large draw ratios, the remaining solvent is squeezed out by the orientation of the chain molecules. In addition, the better the orientation, the more negative the intrinsic birefringence, so it is harder to exchange the sign.

The phenomenon is independent of the time of the fiber staying in a bath, but dependent on draw ratio, because entering a bath, the fiber necks down to a finer cross section corresponding to the given draw ratio, and the draw point is kept fixing at the inlet of a bath. So the phenomenon already occurs at the inlet and is not affected thereafter.

The phenomenon stated above is observable not only in stretching, but also in dipping merely the unstretched fiber in water near the boiling point. A process of washing unstretched fibers in water avoiding the phenomenon has been patented to obtain structurally uniform fibers (16, 17).

The water thus fixed in the fiber is removed with difficulty by vacuum drying at 100° C for 4 hrs. The shape birefringence is destroyed by the drying, the sign is restored to negative, and the fiber becomes dense. However, a most non-uniform fiber is still non-uniform microscopically after drying.

As for the density of the acrylic fiber, it doesn't change greatly by stretching conditions, except that of non-uniform structure, and its values are about 1.180, less than that of polymer itself: 1.193. Being dissolved and shaped, polymers are hard to crystallize enough and liable to give low density. Only by the stretching in ethyleneglycol the crystallization seemed to occur enough to give the value near that of the polymer itself.

Meanwhile, the opacity observed in stretching in hot air at large draw ratios near the drawability can be assigned to the nucleation and propagation of a crack (6, 7).

Acknowledgement

We are greatly indebted to Mr. *Shōichi Sakajiri* the chief of basic research division in the laboratory for his very helpful and encouraging discussions.

Summary

An acrylic fiber made by dry-spinning of dimethylformamide solution, was stretched in various media, in soybean oil, water, superheated water vapor, hot air, and ethyleneglycol. The signs of birefringence and density of the stretched fiber were measured, and the relation between these and the opacity of the fiber was investigated. It has been found that:

1. The sign of birefringence of the fiber stretched in water and superheated water vapor at a small draw ratio and at temperatures near the boiling point of water changes from negative to positive, or positive and negative parts coexist irregularly in a single fiber. The density is very low, and the fiber becomes opaque. The fiber being vacuum dried at 100° C for 4 hrs., the sign is restored to negative, and also the density recovers if not completely.

2. The sign of birefringence of the fiber stretched in medium other than water is not changed at all, the density too, is not changed. And the fibers stretched in hot air become opaque at a large draw ratio near the drawability limit.

It has been explained by means of *Wiener*'s theory that the inversion of the sign of birefringence observed in 1. is due to the shape birefringence caused by the diffusion of medium water into the fiber and being fixed in it during stretching. Because of water diffusing into the fiber and coagulating the polymer partly melted in the presence of remaining solvent, the fiber becomes opaque, has a microscopically non-uniform structure, and the density is low. Therefore, the turning opaque phenomenon analogous to that frequently observed in wet spinning process, has occurred at stretching process in this case. On the other hand, the opacity observed in hot air stretching in 2., is attributable to the nucleation and propagation of a crack.

Zusammenfassung

Eine Acrylfaser, hergestellt im Trockenspinnverfahren aus Dimethylformamidlösung, wurde in verschiedener Umgebung verstreckt, in Sojabohnenöl, Wasser, überheiztem Wasserdampf, heißer Luft und Äthylen-

glycol. Das Vorzeichen der Doppelbrechung und die Dichte der gestreckten Faser wurden gemessen und die Beziehung zwischen diesen Größen und der Opazität der Faser untersucht. Es ergab sich dann:

1. das Vorzeichen der Doppelbrechung der in Wasser und überhitztem Dampf bei geringer Verstreckung und bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt des Wassers gestreckten Faser wechselt von negativ nach positiv, bzw. positive und negative Bereiche existieren in der Einzelfaser unregelmäßig nebeneinander. Die Dichte ist niedrig und die Faser wird opak. Die Faser ändert bei Vakuumtrocknung über vier Stunden und bei 100° C das Vorzeichen nach negativ, und die Dichte stellt sich wenn auch nicht vollständig, wieder zurück.

2. Das Vorzeichen der Doppelbrechung von Fasern, die in anderer Umgebung als Wasser verstreckt wurden, änderte sich überhaupt nicht, desgleichen die Dichte. Die in heißer Luft verstreckte Faser wird bei großem Streckverhältnis in der Nähe der Streckgrenze opak.

Es läßt sich mit der *Wiener*schen Theorie erklären, daß die Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung gemäß Punkt 1 einer Formdoppelbrechung zuzuordnen ist, die durch Diffusion von Wasser in die Faser und dessen Fixierung durch die Streckung verursacht ist. Weil Wasser in die Faser diffundiert und das teilweise geschmolzene Polymere in Gegenwart des zurückgebliebenen Lösungsmittels koaguliert, wird die Faser opak, besitzt mikroskopisch keine einheitliche Struktur, und die Dichte ist niedrig. Deshalb tritt also beim Streckprozeß in diesem Fall das Phänomen des Trübwerdens ein, so wie es oft beim Spinnprozeß beobachtet wird. Die Opazität, beobachtet beim Strecken in heißer Luft gemäß Punkt 2, muß dagegen durch Auftreten und Ausbreitung von kleinen Rissen erklärt werden.

References

1) *Heyn, A. N. J.*, Text. Res. J. **22**, 513 (1952).
2) *Okamura, I.*, Sen-i Gakkaishi **14**, 136 (1958).
3) *Okajima, S.* and *T. Kubo*, Kōgyō Kagaku Zasshi **63**, 525 (1960).
4) *Koch, P. A.*, Mod. Text. Mag. **37**, No. 1, 46 (1956).
5) *Hill, R.*, Fibers from Synthetic Polymers, p. 229 (Amsterdam 1953).
6) *Wolcock, I., J. A. Kies* and *S. B. Newman*, Art. Fracture Phenomena in Polymers (New York 1959).
7) *Buche, A. M.* and *J. P. Berry*, Art. The Mechanism of Polymer Failure (New York 1959).
8) *Marshall, I.* and *A. B. Thompson*, Proc. Roy. Soc. (London) **A 221**, 541 (1954).
9) *Tung, L. H.* and *W. C. Taylor*, J. Polymer Sci. **21**, 144 (1956).
10) *Müller, F. H.*, Kolloid-Z. **115**, 118 (1949).
11) A private communication from Teviron division in the laboratory (Dec. 3, 1959).
12) *Inoue, Y.*, Cellulose Ind. **17**, 13 (1941).
13) *Inoue, Y.*, Cellulose Ind. **18**, 128 (1942).
14) *Born, Max* and *Emil Wolf*, Principles of Optics, p. 702–705 (London 1959).
15) *Hermans, P. H.*, Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, p. 214–226 (Amsterdam 1949).
16) du Pont Co. (by *E. F. Evans*) U. S. **2**, 821, 458 Jan. 28 (1958).
17) du Pont Co. (by *E. F. Evans*) U. S. **2**, 888, 317 May 26 (1959).

Zur Theorie der Relaxation und Platzwechselerscheinungen. I

*Von Günther Zaeschmar (Riverside, Calif., USA)**)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

Einleitung

Bei den bisherigen Platzwechseltheorien (z. B. zur Erklärung der dielektrischen oder mechanischen Verluste) wurde meistens das Modell des Potentialtopfes mit einer festen Höhe h verwandt. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird einfach als proportional zu $\exp(-h/kT)$ angenommen. Ein erster Versuch, die thermische Fluktuation der Potentialwälle zu berücksichtigen, wurde von *Holzmüller* (1) unternommen. *Garton* (2) benutzt feste Potentialtöpfe, denen temporäre Potentialnäpfe überlagert sind. Er erhält damit ein Relaxationszeitspektrum, welches zu einem, in manchen Stoffen beobachteten, frequenzunabhängigen Verlustwinkel führt. Die Notwendigkeit für eine Platzwechseltheorie, welche die thermische Fluktuation der Potentialbarriere berücksichtigt, wurde besonders von *F. H. Müller* (3) betont.

Eine befriedigende Erklärung für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten konnte bisher nicht gefunden werden. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Höhe der Potentialschwelle ist noch nicht bekannt[1]). Im folgenden wird eine Möglichkeit aufgezeigt, wie diese Funktion gemessen werden kann. Die vorliegende Arbeit gibt eine strenge Theorie des klassischen Platzwechsels unter Mitberücksichtigung der thermischen Fluktuation der Potentialschwellenhöhe.

Die Berechnung der Platzwechselwahrscheinlichkeit

Die Materie (Festkörper oder Flüssigkeit) wird durch geladene Teilchen charakterisiert, die in Potentialmulden liegend, Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Die Natur der Teilchen braucht nicht näher bekannt zu sein, Es kann sich um Ionen,

*) 4159, 9th Street, Riverside, California, USA.

[1]) Das Verfahren zu ihrer Berechnung soll in einer späteren Arbeit angegeben werden.

Dipole, Multipole, dreh- oder schwenkbare Gruppen usw. handeln. Tunneleffekte mögen vernachlässigt werden (4); wenn h das Energiemaß der Potentialschwelle zwischen den beiden Gleichgewichtslagen A und B (Abb. 1) ist, so wird ein Platzwechsel immer

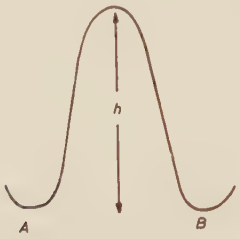


Abb. 1. Vgl. Text

dann vorkommen, wenn die kinetische Energie $\geqq h$ ist:

$$\frac{p^2}{2m} \geqq h\,, \quad \text{also } p \geqq \sqrt{2mh}\,.$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Impulsbereich $p \ldots p + dp$ vorzufinden, ist durch:

$$w = \frac{4\,e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \qquad [1]$$

gegeben. Betrachtet man h zunächst als fest, so ergibt das Entweder-Oder-Gesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung wegen der Kontinuität der p-Werte für die Übergangswahrscheinlichkeit $w\,(h)$ gemäß obiger Forderung den Ausdruck:

$$w\,(h) = \frac{4}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \int\limits_{p=\sqrt{2mh}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp\,. \qquad [2]$$

Für die Schwankungen der h-Werte führen wir nun (die noch zu bestimmende) Verteilungsfunktion $g\,(h)$ ein. Wenn nun h einen Augenblickswert h_0 besitzt, wird die Übergangswahrscheinlichkeit $W\,(h_0)$ mit g als Gewichtsfunktion nach dem Sowohl-als-Auch-Gesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$W\,(h_0) = g\,(h_0)\,w\,(h_0) = \frac{4\,g\,(h_0)}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \int\limits_{p=\sqrt{2mh_0}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp.$$

Für einen anderen Wert, h_1, erhält man entsprechend:

$$W\,(h_1) = g\,(h_1)\,w\,(h_1) = \frac{4\,g\,(h_1)}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \int\limits_{p=\sqrt{2mh_1}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp.$$

Für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit W erhält man dann wegen des Entweder-Oder-Gesetzes:

$$W = \sum_{i=0} g\,(h_i)\,w\,(h_i)$$

$$= \frac{4}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \sum_{i=0} g\,(h_i) \int\limits_{p=\sqrt{2mh_i}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp\,. \qquad [3]$$

Wegen der Stetigkeit der h-Werte kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden, somit wird:

$$W = \frac{4}{(2\pi m\,kT)^{3/2}} \int\limits_{h=0}^{\infty} g\,(h) \int\limits_{p=\sqrt{2mh}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp\,dh$$

$$= \int\limits_{h=0}^{\infty} g\,(h)\,w\,(h)\,dh\,. \qquad [4]$$

Das Integral in [2] berechnet sich zu:

$$I = \int\limits_{p=\sqrt{2mh}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,p^2\,dp$$

$$= (m\,k\,T)^{3/2}\sqrt{2}\left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\right)\right]$$

$$+ kT\,m\sqrt{2mh}\,e^{-\frac{h}{kT}}\,, \qquad [5]$$

wo E_2 die *Gauß*sche Fehlerfunktion ist.

Setzt man [5] in [2] und [2] in [4] ein, so erhält man die bisherige Annahme $W \sim e^{-\frac{h}{kT}}$, wenn man $h \gg kT$ und $g\,(h) = \delta\,(h)$ annimmt, wo δ die Deltafunktion ist.

Legt man jetzt ein räumlich konstantes äußeres Feld $\mathfrak{E}$ an das Material an, dessen Potential also durch

$$\Phi = a\,x \qquad [6]$$

gegeben ist, und ist $\mathfrak{F}$ das innere Feld, so stellt sich die Potentialverteilung etwa nach Abb. 2 dar. Die Differenz der potentiellen

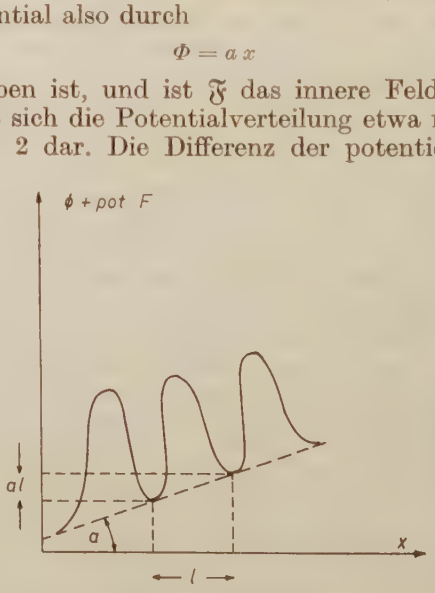


Abb. 2. Vgl. Text

nergie in zwei benachbarten Gleichgewichtsgen ist deshalb = qal (q = Ladung). Anelle von [2] haben wir deshalb für die Übergangswahrscheinlichkeit in Feldrichtung:

$$w_+(h) = \frac{4}{(2\pi m\, kT)^{3/2}} \int_{p=\sqrt{2m\left(h-\frac{qal}{2}\right)}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2\, dp\,; \quad [7]$$

nn ein Übergang ist jetzt für alle die Teilnen möglich, für die

$$\frac{p^2}{2m} \geqq h - \frac{qal}{2}$$

lt. Entsprechend ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit gegen die Feldrichtung

$$w_-(h) = \frac{4}{(2\pi m\, kT)^{3/2}} \int_{p=\sqrt{2m\left(h+\frac{qal}{2}\right)}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2\, dp\,. \quad [8]$$

Mit [7] und [8] wird [4]:

$$W_+ = \int_{h=0}^{\infty} g(h)\, w_+(h)\, dh \quad [9]$$

$$W_- = \int_{h=0}^{\infty} g(h)\, w_-(h)\, dh\,. \quad [10]$$

Aus [5], [7], [8] erhält man:

$$\left.(h) = \frac{4}{(2\pi m\, kT)^{3/2}}\left\{\sqrt{2}\,(m\,kT)^{3/2}\left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h-\frac{qal}{2}}{kT}}\right)\right] + m\,kT\sqrt{2m\left(h-\frac{qal}{2}\right)}\, e^{-\frac{h-\frac{qal}{2}}{kT}}\right\}\right.$$

$$\frac{4}{(2\pi m\, kT)^{3/2}}\left\{\sqrt{2}\,(m\,kT)^{3/2}\left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\cdot\sqrt{1-\frac{qal}{2h}}\right)\right] + m\,kT\sqrt{2mh}\sqrt{1-\frac{qal}{2h}}\cdot e^{-\frac{h}{kT}}\cdot e^{\frac{qal}{2kT}}\right\}. \quad [11]$$

un kann man annehmen, daß

$$h \gg qal \ll kT \quad [12]$$

weiten Grenzen gültig ist (5).

Mit den Abkürzungen $\sqrt{\frac{h}{kT}} = \bar{a}$, $\frac{qal}{2h} = b$ hat man in [11] folgende Reihenentwicklung:

$$E_2(\bar{a}\sqrt{1-b}) = \frac{\bar{a}\cdot\sqrt{1-b}}{1} - \frac{(\bar{a}\sqrt{1-b})^3}{1!\,3} + \frac{(\bar{a}\sqrt{1-b})^5}{2!\,5} - \frac{(\bar{a}\sqrt{1-b})^7}{3!\,7} \cdots$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(\bar{a}\sqrt{1-b})^{2n+1}}{n!\,(2n+1)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\bar{a}^{2n+1}(1-b)^{n+\frac{1}{2}}}{n!\,(2n+1)}\,.$$

Wegen [12] kann man schreiben:

$$\sqrt{1-\frac{qal}{2h}} \approx 1 - \frac{qal}{4h}; \; e^{\frac{qal}{2kT}} \approx 1 + \frac{qal}{2kT}$$

owie

$$(1-b)^{n+\frac{1}{2}} = \sum_{k=0}^{\infty}\binom{n+\frac{1}{2}}{k}(-b)^k \approx 1 - b\,(n+\tfrac{1}{2})\,.$$

amit wird [11]:

$$\left.+(h) = \frac{2}{\pi^{3/2}}\left\{\sqrt{\frac{\pi}{4}} - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\left(\frac{h}{kT}\right)^{n+\frac{1}{2}}\left[1-\frac{qal}{2h}(n+\frac{1}{2})\right]}{n!\,(2n+1)} + \sqrt{\frac{h}{kT}}\, e^{-\frac{h}{kT}}\left(1+\frac{qal}{2kT}\right)\left(1-\frac{qal}{4h}\right)\right\}\right. \quad [13]$$

n der Formel für $w_-(h)$ dreht sich nur das Vorzeichen von a um, somit:

$$\left._-(h) = \frac{2}{\pi^{3/2}}\left\{\sqrt{\frac{\pi}{4}} - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\left(\frac{h}{kT}\right)^{n+\frac{1}{2}}\left[1+\frac{qal}{2h}(n+\frac{1}{2})\right]}{n!\,(2n+1)} + \sqrt{\frac{h}{kT}}\, e^{-\frac{h}{kT}}\left(1-\frac{qal}{2kT}\right)\left(1+\frac{qal}{4h}\right)\right\}\right. \quad [14]$$

Die Debyeschen Gleichungen

Sind $N_1(t)$ und $N_2(t)$ die zeitabhängigen Teilchenkonzentrationen in zwei benachbarten Gleichgewichtslagen, so hat man nach (5)

$$\frac{d(N_2 - N_1)}{dt} = -(W_+ + W_-)(N_2 - N_1) + (W_+ - W_-)N \qquad [15]$$

mit $N = N_1 + N_2 = \text{const}$. Man erhält aus [9] und [10]:

$$W_+ + W_- = \int_{h=0}^{\infty} g(h)\,[w_+(h) + w_-(h)]\,dh$$

$$W_+ - W_- = \int_{h=0}^{\infty} g(h)\,[w_+(h) - w_-(h)]\,dh\,. \qquad [16]$$

Deshalb mit [12], [13], [14], [2], [5]:

$$w_+(h) + w_-(h) = \frac{4}{\pi^{3/2}}\left\{\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\right) + \sqrt{\frac{h}{kT}}\,e^{-\frac{h}{kT}}\right\} = 2\,w(h) \qquad [17]$$

$$w_+(h) - w_-(h) = \frac{2}{\pi^{3/2}}\left\{-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\left(\frac{h}{kT}\right)^{n+\frac{1}{2}}\left[-\frac{qal}{h}(n+\tfrac{1}{2})\right]}{n!\,(2n+1)} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{\frac{h}{kT}}\,e^{-\frac{h}{kT}}\left[\left(1+\frac{qal}{2\,kT}\right)\left(1-\frac{qal}{4\,h}\right) - \left(1-\frac{qal}{2\,kT}\right)\left(1+\frac{qal}{4\,h}\right)\right]\right\} =$$

$$= \frac{2}{\pi^{3/2}}\left\{+\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\frac{qal}{h}(n+\frac{1}{2})\left(\frac{h}{kT}\right)^{n+\frac{1}{2}}}{n!\,(2n+1)} + \sqrt{\frac{h}{kT}}\,e^{-\frac{h}{kT}}\left(\frac{qal}{kT} - \frac{qal}{2\,h}\right)\right\} =$$

$$= \frac{2\,qal}{(\pi)^{3/2}}\left\{\frac{1}{h}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\left(-\frac{h}{kT}\right)^n(n+\frac{1}{2})}{n!\,(2n+1)} + e^{-\frac{h}{kT}}\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{2\,h}\right)\sqrt{\frac{h}{kT}}\right\} =$$

$$= \frac{2\,qal}{(\pi)^{3/2}}\sqrt{\frac{h}{kT}}\left\{\frac{1}{2\,h}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\left(-\frac{h}{kT}\right)^n(2n+1)}{n!\,(2n+1)} + e^{-\frac{h}{kT}}\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{2\,h}\right)\right\},$$

oder

$$w_+(h) - w_-(h) = \frac{2\,qal\sqrt{h}}{(\pi\,kT)^{3/2}}\,e^{-\frac{h}{kT}}\,. \qquad [18]$$

Somit aus [16], [17], [18]:

$$W_+ + W_- = \frac{4}{(\pi)^{3/2}}\int_0^{\infty} g(h)\left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\right) + \sqrt{\frac{h}{kT}}\,e^{-\frac{h}{kT}}\right]dh \qquad [19]$$

$$W_+ - W_- = \frac{2\,qal}{(\pi\,kT)^{3/2}}\int_0^{\infty} g(h)\,e^{-\frac{h}{kT}}\sqrt{h}\,dh\,. \qquad [20]$$

Wir führen das zeitabhängige Feld:

$$a = a_0 \sin\omega t \qquad [21]$$

ein.

Da $W_+ + W_-$ zeitunabhängig ist, setzen wir:

$$W_+ + W_- = \frac{1}{\tau}\,. \qquad [22]$$

Mit der Abkürzung:

$$A = \frac{2\,q\,a_0\,l\,N}{(\pi\,kT)^{3/2}}\int_0^{\infty} g(h)\,e^{-\frac{h}{kT}}\sqrt{h}\,dh \qquad [23]$$

wird [15]:

$$\frac{d(N_2 - N_1)}{dt} = -\frac{N_2 - N_1}{\tau} + A\sin\omega t \qquad [24]$$

mit der Lösung:

$$N_2 - N_1 = e^{-\frac{t}{\tau}}\left[N_2(0) - N_1(0) - \frac{A\,\omega\,\tau^2}{1+\omega^2\,\tau^2}\right] + \frac{A\,\tau\sin(\omega\,t - \gamma)}{1+\omega^2\,\tau^2} \qquad [25]$$

$$(tg\,\gamma = \omega\,\tau)\,.$$

Wenn man das äußere Feld abschaltet, d. h. hier: $a_0 = 0$ setzt, so sieht man, daß die Polarisation exponentiell abfällt. Somit gelten die *Debye*schen Gleichungen auch bei dieser Verallgemeinerung, was auch zu erwarten war, da an [15] nichts geändert wurde. Die Relaxationszeit $\tau(T)$ kann gemessen werden. Mit [22] und [19] hat man somit eine Integralgleichung für g, die aber nicht eindeutig ist, da g auch von der Temperatur abhängen wird.

Man erhält eine zweite Gleichung für $g(h, T)$, wenn man die Änderung des Ordnungszustandes durch das äußere Feld benutzt: Ist S die Entropie des Systems, g_0 die Verteilungsfunktion ohne äußeres Feld, g dieselbe Funktion nach Anlegen des äußeren Feldes, so hat man (5) als Ausdruck für die Entropieänderung:

$$S - S_0 = \frac{1}{8\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\,\mathfrak{E}^2\,, \qquad [26]$$

= statische D. K. Per Definition ist:

$$\bar{h} = \int_0^{\infty} h\, g(h)\, dh \quad \text{und} \quad \bar{h}_0 = \int_0^{\infty} h\, g_0(h)\, dh\,. \quad [27]$$

Somit nach (6)

$$\bar{h} - \bar{h}_0 = \int_0^{\infty} h\,[g(h) - g_0(h)]\, dh = \frac{1}{8\pi}\frac{T}{N}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\,\mathfrak{E}^2\,. \quad [28]$$

Da aber in [28] nur eine Differenz gemessen werden kann, ist es sinnvoller, in [19] bzw. [22] Funktionen mit unbekannten Konstanten einzuführen, welche aus der gemessenen Relaxationszeit $\tau(T)$ zu bestimmen sind. Setzt man z. B.:

$$g(h, T) = a\, h^{n+\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{b h^2}{kT}}, \quad [29]$$

worin $n > 0$, ganz, $b > 0$, so können a, b, n aus [19] bestimmt werden. Mit

$$\frac{1}{\tau} = \omega_{\max}, \quad [30]$$

der Frequenz, wo ε'' sein Maximum hat, folgt:

$$\omega_{\max}(T) = \frac{4a}{\pi^{3/2}} \int_{h=0}^{\infty} \left[\sqrt{\frac{\pi}{4}} - E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\right) + \sqrt{\frac{h}{kT}}\cdot e^{-\frac{h}{kT}}\right] h^{n+\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{b h^2}{kT}}\, dh\,. \quad [31]$$

Das erste Integral berechnet sich zu:

$$I_1 = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \int_0^{\infty} h^{n+\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{b h^2}{kT}}\, dh = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left(\frac{kT}{b}\right)^{\frac{2n+3}{4}} \Gamma\left(\frac{2n+3}{4}\right).$$

Das zweite Integral kann nicht geschlossen ausgewertet werden, für Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen kann man als Näherung setzen:

$$E_2\left(\sqrt{\frac{h}{kT}}\right) = \sqrt{\frac{h}{kT}}\,.$$

Damit ergibt sich:

$$I_2 = -\sqrt{\frac{1}{kT}} \int_0^{\infty} h^{n+1}\, e^{-\frac{b h^2}{kT}}\, dh = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{kT}}\left(\frac{kT}{b}\right)^{\frac{n+2}{2}} \Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right).$$

Für die Fälle, in denen $h \gg kT$ ist, erhält man:

$$I_1 - I_2 = 0\,.$$

Das dritte Integral berechnet sich zu:

$$I_3 = \sqrt{\frac{1}{kT}} \int_0^{\infty} h^{n+1}\, e^{-\frac{h + b h^4}{kT}}\, dh = -\frac{e^{\frac{1}{4 b kT}}}{\sqrt{b}\,(2b)^{n+1}} \cdot \sum_{\nu=0}^{\nu=n+1} \binom{n+1}{\nu} (-2\sqrt{b})^{\nu} \cdot (kT)^{\frac{\nu}{2}}\, \Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right).$$

Der Anschaulichkeit halber wurden obige Beziehungen für translatorische Platzwechsel abgeleitet. Dipolrotationsplatzwechsel werden sinngemäß genau so behandelt. Die Energie eines Dipols $\vec{\mu}$ im äußeren Feld ist $\vec{\mu}\,\mathfrak{E}$, der Impuls p wird durch den Drehimpuls $\Theta\,\dot{\varphi}$ ersetzt, Θ = Trägheitsmoment, $\dot{\varphi}$ = Winkelgeschwindigkeit. Als Übergangsbedingung hat man dann:

$$\frac{\Theta\,\dot{\varphi}^2}{2} \geqq h \pm \frac{\vec{\mu}\,\mathfrak{E}}{2}\,.$$

Der in obigen Betrachtungen nicht näher untersuchte Cosinus zwischen Translationsrichtung und Feldrichtung tritt hier als Cosinus zwischen Dipolmoment und Feld auf.

Wenn man nun [25] etwas umschreibt, erhält man:

$$N_2 - N_1 = e^{-\frac{t}{\tau}}\left[N_2(0) - N_1(0) + \frac{A\,\omega\,\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\right] + \frac{A\,\tau}{1+\omega^2\tau^2}\cdot(\sin\omega t - \omega\tau\cos\omega t)\,.$$

$N_2 - N_1$ ist der Polarisation P proportional, setzt man für den Proportionalitätsfaktor c, siehe (5)

$$c = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau}\,,$$

dann hat man im stationären Zustand

$$P = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,A}{1+\omega^2\tau^2}\,(\sin\omega t - \omega\tau\cos\omega t)\,.$$

Für die dielektrische Verschiebung gilt $D = E + P$.

Für E und D hat man die Ausdrücke:

$$E = \varepsilon_\infty\, a_0 \sin\omega t$$

$$D = a_0 \sin(\omega t - \delta) = \varepsilon_\infty\, a_0 \sin\omega t + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,A}{1+\omega^2\tau^2}\,(\sin\omega t - \omega t\cos\omega t)\,.$$

δ ist der Phasenwinkel. a_0 fällt heraus, bezeichnet man mit A' [23] ohne a_0, wird:

$$\sin \omega t \cos \delta - \cos \omega t \sin \delta =$$

$$= \varepsilon_\infty \sin \omega t + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) A'}{1 + \omega^2 \tau^2} (\sin \omega t - \omega \tau \cos \omega t) .$$

Mit $\cos \delta = \varepsilon'$; $\sin \delta = \varepsilon''$; $\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, der Verlustwinkel, somit:

$$\varepsilon' \sin \omega t - \varepsilon'' \cos \omega t =$$

$$= \sin \omega t \left[\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) A'}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] - \cos \omega t \frac{A' (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

und durch Vergleich:

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) A'}{1 + \omega^2 \tau^2} + \varepsilon_\infty \qquad [32]$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau A'}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad [33]$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega \tau}{1 + \frac{\varepsilon_\infty}{A' (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)} (1 + \omega^2 \tau^2)} . \qquad [34]$$

A' ist dem Dipolmoment proportional, somit werden ε'' und tg δ mit verschwindendem Dipolmoment nach den verallgemeinerten *Debye*schen Gleichungen gleich Null.

Abschließend sei als einfaches Beispiel der Fall temperaturunabhängiger Relaxationszeiten, wie sie in vielen Materialien beobachtet werden, erläutert: Für $h \gg kT$ wird [17]:

$$w_+ (h) + w_- (h) = \frac{4}{\pi^{3/2}} \sqrt{\frac{h}{kT}} \, e^{-\frac{h}{kT}}$$

und somit [16]

$$W_+ + W_- = \frac{1}{\tau} = \frac{4}{\pi^{3/2}} \int_0^\infty g (h, T) \sqrt{\frac{h}{kT}} \, e^{-\frac{h}{kT}} \, dh$$

und das wird temperaturunabhängig, wenn man setzt:

$$g (h, T) = \sqrt{\frac{kT}{h}} \, e^{\frac{h}{kT}} f (h) \qquad [35]$$

für jede Funktion $f (h)$, welche die Bedingung:

$$\int_0^\infty f (h) \, dh = \text{endlich}$$

erfüllt. Natürlich ist [35] nicht die einzig mögliche Form. Wesentlich bedenklicher ist jedoch, daß die Relaxationszeit in verschiedener Weise definiert wird [hierzu s. z. B. (3), S. 367, 383, 440]. Der wesentliche Fehler dieser und der früheren Theorie besteht darin, daß die Statistik des Gleichgewichtes auf zeitabhängige Vorgänge angewandt wird.

Der Fall der Anisotropie bedarf zunächst keiner eingehenderen Betrachtung. Er kann evtl. bei einer Diskussion des *Frenkel*schen Prinzips der „plötzlichen Abgabe" überschüssiger kinetischer Energie, die im Zusammenhang mit dem hier behandelten Problem ohnehin zu erwähnen ist, Bedeutung erlangen (7), S. 23f.

Zusammenfassung

Es wird eine strenge Behandlung des Problems der klassischen Übergangswahrscheinlichkeit eines Teilchens über eine thermisch fluktuierende Potentialschwelle gegeben. Das Ergebnis wird auf die Theorie der Dielektrika angewandt. Ferner wird gezeigt, wie die Verteilungsfunktion der Potentialschwellenhöhe mittels der Temperaturabhängigkeit von Relaxationszeiten gemessen werden kann.

Schrifttum

1) *Holzmüller, W.*, Physik. Z. **40**, 456 (1941).
2) *Garton, C. G.*, Trans. Faraday Soc. **42 A**, **56**, 56–60 (1946).
3) *Müller, F. H.*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XXV, S. 359–475 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1951).
4) *Andrew, E. R.*, Nucelar Magnetic Resonance, S. 166 (Cambridge 1956).
5) *Fröhlich, H.* Theory of Dielectrics (Oxford 1950).
6) *Zaeschmar, G.*, Kolloid-Z. **160**, 2, 112 (1958).
7) *Frenkel, J. I.*, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten (Berlin 1957).

From Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Keio University, Koganei, Tokyo (Japan) and the Papilio Cosmetic Co., Ltd., Azabu, Tokyo (Japan)

The Adsorption of Polyoxyethylated Nonylphenol on Calcium Carbonate in Aqueous Solution

By Hiroshi Kuno and Ryuji Abe

With 6 figures and 1 table

(Received December 9, 1960)

Introduction

The amount of adsorption of any surface active agent is related to its dispersing ability of the suspension. The adsorption of ionic surface active agents or long-chain electrolytes has been studied by *Corrin* (1), *Hansen* (2) and others, but little experimental investigation can be found on the adsorption of non-ionic surface active agents.

It is well known that the hydrophilic and lipophilic characteristics of the non-ionic surface active agents are dominant factors in

heir stabilizing action of emulsions, and a ale like HLB (hydrophilic lipophilic balance) is used for the selection of optimum ficiency of surfactants (3). The same fects of surfactants in emulsions can be xpected in suspensions, that is, in their lorption onto solid particle surface and nsequently in their dispersing actions.

It is the purpose of this paper to study the lsorption isotherm of non-ionic surfactants nd its relation to the hydrophilic and ophilic characteristics of the surfactants. e used polyoxyethylated nonylphenol as e surfactant because of the ease of its antitative determinations, and changed e hydrophilic and lipophilic characteristics the surfactants by changing the ethylene xide chain length.

xperimental

aterials

The surface active agents used were polyoxyethylated nonylphenol supplied by the Nihon Surfactant dustrial Co. The samples were mixtures of different olecular species varying in their ethylene oxide ain length, but the distribution of the chain length out the nominal value was considered to be narrow. he sample will be designated by NP-x, where x dicates the nominal average value of the ethylene ide units attached to nonylphenol.

Though no attempt at purification was made, the minal value was used for the calculation of the olecular weight in order to express the concentration moles/liter. Calculated molecular weight, OH value served and calculated are given in table 1.

Table 1

ample	average ethylene oxide units per molecule	OH value calc.	OH value obs.	molecular weight calc.	critical micelle conc. 10^{-5} mol/l
P-4	4	141	—	396	2.95
P-5	5	127	127	440	6.1
P-6	6	116	115	484	6.1
P-7	7	—	—	528	7.0
P-7.5	7.5	—	—	550	6.2
P-8	8	98	100	572	4.4
P-9	9	91	95.2	616	6.75
P-10	10	—	—	660	6.8
P-20	20	—	—	1100	7.9

In general, the solution of 10^{-2} moles/liter was repared, and the solutions of lower concentration were repared by dilution. Distilled water was used in aking solutions.

Calcium carbonate used was commercial calcium rbonate PC of Shiraishi Industrial Co. The average ze of the spindle-shaped calcium carbonate particle as about 2 μ in length, and the specific surface area easured by BET method with argon was 5.08 m²/g.

Measurements

Calcium carbonate was dried under an infra-red lamp for about an hour and kept in a desiccator until used for measurements. For each determination of adsorption 2.0 g. of calcium carbonate was weighed into a stoppered 50 ml. centrifuge tube and 40 ml. of solution was added to the tube. The sealed tube was shaken mechanically for 2 hrs. at 25° C in a thermostat, kept still for about 18 hrs. and shaken again at the same temperature for 2 hrs. The solid was separated by centrifuging, then a portion of the supernatant liquid was pipetted off and analyzed.

The concentrations of the solutions and the supernatant liquids were determined from the optical absorption of the phenol at 225 mμ wave length referring to carefully prepared standard solutions of known concentrations.

The size distribution of calcium carbonate particles and/or aggregates in the solution was determined by a recording sedimentation balance of Shimadzu Seisakusho Ltd. 7.0 g. of calcium carbonate was put into 500 ml. of surfactant solution in a flask, and was kept for about 20 hrs. at room temperature with occasional shaking by hand. Then, 100 ml. of the suspension was taken out and centrifuged, and the equilibrium concentration of the supernatant solution was determined. 400 ml. of the suspension was put in the cup of the *Odén* type sedimentation balance and the increase of the weight of the sediment on the pan with time was recorded.

The determination of critical micelle concentrations of surfactants was made by the method of *Ross* and *Olivier* (4).

Results

Raw experimental results of the adsorption isotherms are shown in figs. 1, 2, and 3, in which the surface excess is plotted against the equilibrium concentration C.

The surface excess was calculated by

$$V \cdot \Delta C/1000 \cdot m \cdot A \,,$$

from the measured concentration decrease by the adsorption ΔC (moles/l.), the volume of the solution V (40 ml.), the amount of the adsorbent m (2.0 g.), and the specific surface area of the adsorbent A (5.08×10^4 cm²/g.).

Fig. 1 shows the adsorption isotherms of the original samples. Fig. 2 shows the adsorption isotherms of the mixtures of NP-5 and NP-9, NP-6 and NP-8, and NP-4 and NP-20, all of which were prepared to give 7.5 for the arithmethic mean ethylene oxide units per molecule. The mean ethylene oxide units n of the mixture of surfactants with ethylene oxide units A and B, and mole fraction x_A and x_B is calculated by the following equation,

$$n = A x_A + B x_B \,.$$

In fig. 3 we give the adsorption isotherms of the mixtures of NP-5 and NP-9 with different arithmetic mean values of the ethylene oxide units.

In figs. 4, 5, and 6, the cumulative size distribution curves, which illustrate the distribution of particle and/or aggregate size in the surfactant solutions, are given. The abscissa represents the effective particle diameter in sedimentation and the ordinate represents the weight percentage undersize of the particles and/or aggregates.

Discussion

The remarkable change of adsorption isotherms with the change of the ethylene oxide chain length of the surfactants is clear in fig. 1. NP-4, NP-10 and NP-20, which are not given in fig. 1, did not show any adsorption. There exist three kinds of groups of

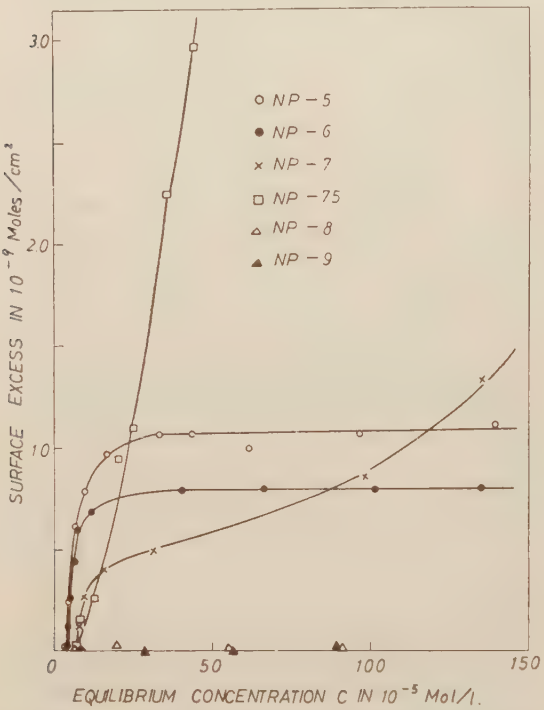


Fig. 1. Adsorption isotherm of polyoxyethylated nonylphenol on calcium carbonate in aqueous solutions

surfactants. Type 1 is the group which shows no adsorption, such as NP-4 and the surfactants which have more than eight ethylene oxide units per molecule. Type 2 is the group which shows a *Langmuir* type adsorption isotherm, such as NP-5 and NP-6. Type 3 is the group which gives a multilayer type adsorption isotherm, such as NP-7 and NP-7.5.

As seen in the later discussion, the adsorption of surfactants takes place in the state of micelles, and the type of adsorption seems to depend on the properties of the micelles. An observation on the adsorption of the same surfactants on carbon black surface, which will appear elsewhere, did not show the adsorption of surfactants in the state of micelles, that is, the type of adsorption isotherms was a *Langmuir* type and the isotherms start to stand from the origin. The amount of adsorbed surfactants, in moles per unit area, to complete a monolayer adsorption decreases with the increase of ethylene oxide chain length or the size of surfactant molecule, and no remarkable change of the type of the adsorption isotherm or the amount of adsorption was observed in the case of carbon black.

It is well known that carbon black is a lipophilic powder and calcium carbonate is a rather hydrophilic one, and there is a great difference between the hydrophilicity of these two powders. Though it is not definite at the present step, in the case of a hydrophilic powder, like calcium carbonate, in aqueous solution, the adsorption of the surfactant seems to receive a delicate effect of the hydrophilic and lipophilic characteristics of the surfactant, and such a remarkable change in the adsorption and the adsorption in the state of micelles take place, because the force of the solid surface to attract the lipophilic part of the surfactant molecule is not decisive. On the contrary, in the case of a lipophilic powder, like carbon black, the surfactants adsorb on the powder simply by their lipophilic part of the molecules and only receive the effects of their molecular size.

The type of the adsorption isotherm of a mixture of surfactants is chiefly determined by the mean value of the ethylene oxide chain length of the mixture. When the mean ethylene oxide chain length is the same, 7.5 in the case of fig. 2, the adsorption isotherms

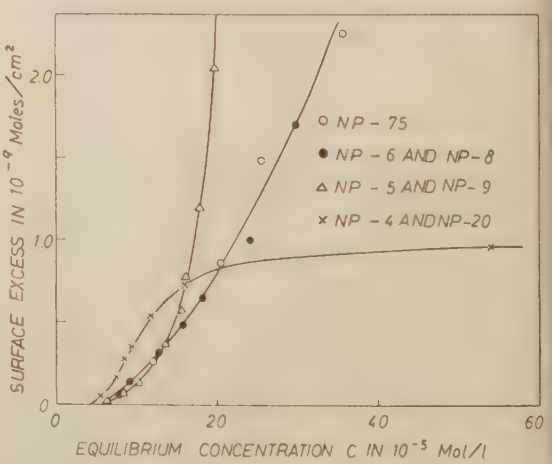
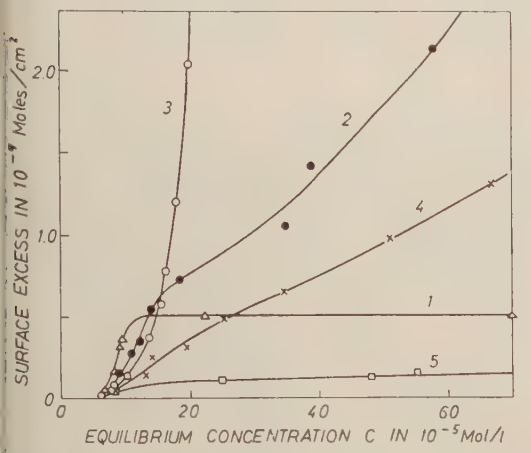


Fig. 2. Adsorption isotherms of the mixtures of NP-6 and NP-8, NP-5 and NP-9, and NP-4 and NP-20 with the mean ethylene oxide units 7.5

are similar as long as the difference of the ethylene oxide chain length of the component surfactants in the mixture is not large. Though the adsorption isotherm is different from the ordinary one when the difference of the ethylene oxide chain length becomes

rge, as in the case of NP-4 and NP-20 fig. 2, the type of the isotherm of the ixture is quite different from those of the mponent surfactants.

The effects of the mean ethylene oxide ain length are given in fig. 3. The change



g. 3. Adsorption isotherms of the mixtures of NP-5 d NP-9. The mean ethylene oxide units are 1; 7.0, 2; 7.25, 3; 7.5, 4; 7.75 and 5; 8.0

the adsorption isotherm with the mean hylene oxide chain length is very similar that with the ethylene oxide chain length ven in fig. 1.

The above described results suggest the ossibility that the ethylene oxide chain ngth or its mean value of the mixture can used as a scale for the behavior of the rfactant in its adsorption on solid surface the solution, and hence for the dispersing tion of the surfactant.

The measured critical micelle con- ntrations of the surfactants are given in ble 1. It seems that all the adsorptions gin to take place at concentrations bigger an the CMC or at least near the c. m. c. Therefore, it may be concluded that the property of the micelle plays an important role in these adsorption processes. Though there is no definite evidence, the similarity of the adsorption behavior of the surfactant mixtures of the same mean ethylene oxide chain length can be attributed to the similarity of the property of the micelles in these mixtures.

When we assume a monolayer adsorption for the adsorption of NP-5 and NP-6, the adsorption areas per molecule are evaluated as 15.5 and 21.0 Å² respectively. These areas are very small compared with the results, 53 Å² for NP-8.5 and 60 Å² for NP-10, appeared in the literature (5), and even smaller than the cross sectional area of the benzene ring (25 Å²). This again suggests the possibility that the adsorbate is not in the state of a single molecule but is in the state of micelle, and the monolayer formed is a layer of micelles.

The effects of the hydrophilicity of the surfactant for dispersion ability are seen in figs. 4, 5, and 6. The surfactant of short ethylene oxide chain length, as NP-4, shows coagulation effect as the concentration of the surfactant solution increases, though no high concentration is available as the solubility is very small. The surfactants of ethylene oxide units higher than eight do not affect the dispersion of calcium carbonate particles in the solution.

The dispersion effect of the surfactants which have the intermediate ethylene oxide chain length seems to depend on the type of their adsorption isotherms. In the case of NP-7.5 (fig. 6), the coagulation takes place when the adsorption of the surfactant begins to increase steeply, and the degree of the coagulation increases with the amount of the adsorption. On the contrary, in the case of

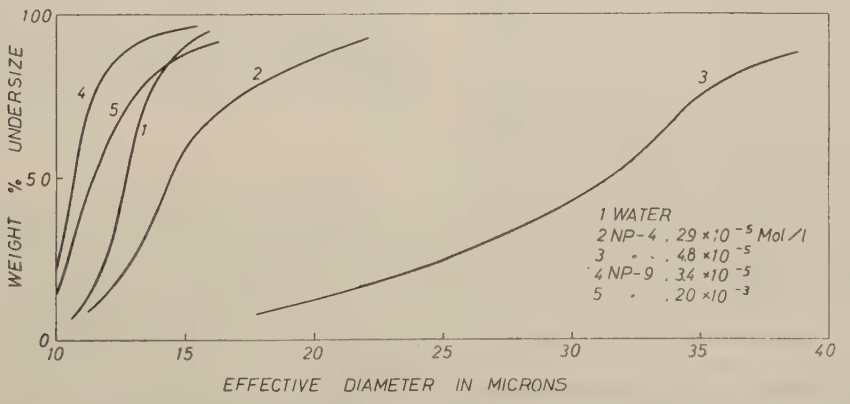


Fig. 4. Cumulative size distribution curves of calcium carbonate in aqueous solutions of NP-4 and NP-9

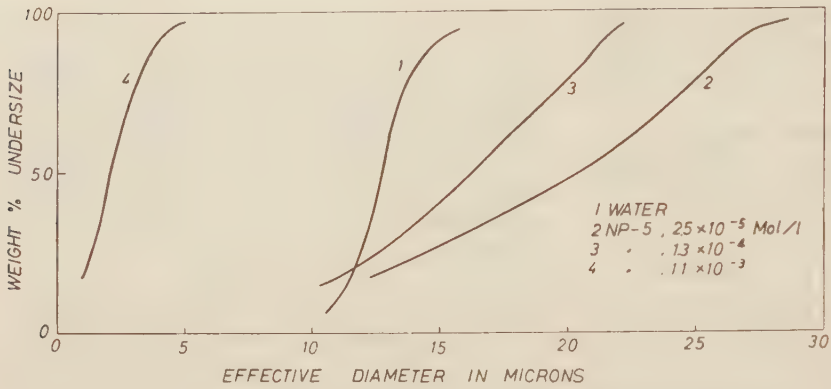


Fig. 5. Cumulative size distribution curves of calcium carbonate in aqueous solutions of NP-5

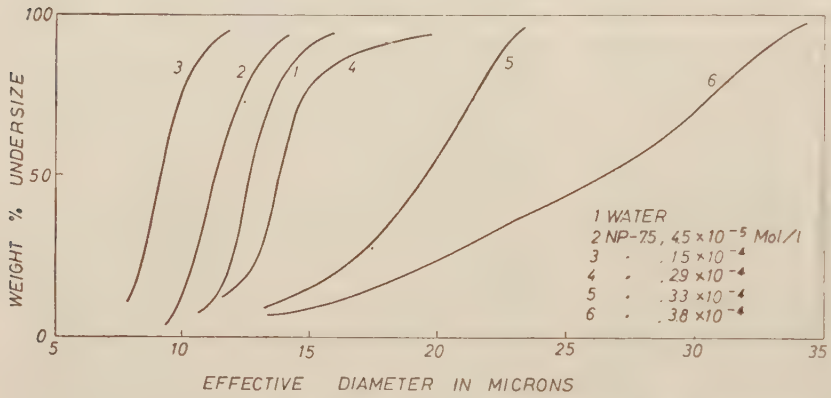


Fig. 6. Cumulative size distribution curves of calcium carbonate in aqueous solutions of NP-7.5

NP-5 (fig. 5), which gave a *Langmuir* type isotherm, a coagulation effect is observed when the concentration of the surfactant is small, but this effect decreases with the increase of the concentration and when the concentration becomes large enough to form a complete monolayer adsorption, a complete dispersion of the calcium carbonate is attained and no further concentration effect is seen.

From the above results we found that the surfactant best suited to the dispersion of the calcium carbonate is one which shows a *Langmuir* type adsorption isotherm, and the range of the hydrophilic and lipophilic characteristics which satisfies such a condition is very narrow. It can also be concluded that we can prepare proper mixture of surfactants for the dispersion by blending with the mean ethylene oxide chain length of the mixture as a scale.

Acknowledgement

The authors wish to express their thanks to Nihon Surfactant Industrial Co. and Shiraishi Industrial Co. for their kindness in supplying the samples for this experiment and to Miss *Etsuko Hoshino* for her assistance in the experimental works.

Summary

The adsorption isotherm and dispersing effect of polyoxyethylated nonylphenol of various ethylene oxide chain length in aqueous solution against calcium carbonate have been studied. The type of the adsorption isotherm or the dispersability of the surfactants and their mixtures change remarkably with the ethylene oxide chain length or the arithmetic mean value of it. The proper surfactant for the dispersion was one which gave a *Langmuir* type isotherm. The possibility of the adsorption in the state of micelles and the dominant effect of the property of micelles in the adsorption and dispersion were suggested.

Zusammenfassung

Die Adsorptionsisothermen und die Dispersionswirkung von Polyoxyäthylen-nonylphenol bei verschiedener Äthylenoxyd-Kettenlänge wurden in wässeriger Lösung gegen Calciumkarbonat untersucht. Der Typ der Adsorptionsisothermen oder die Dispersionswirkung der grenzflächenaktiven Substanzen und deren Mischungen ändern sich bemerkenswert mit der Kettenlänge des Äthylenoxyds oder mit deren arithmetischem Mittelwert.

Die geeignetsten grenzflächenaktiven Substanzen waren die mit einem *Langmuir*-Typ für die Isothermen.

Möglichkeit der Adsorption im Mizellzustand und die dominierende Wirkung der Eigenschaften der Mizellen für Adsorption und Dispersion werden vermutet.

References

1) *Corrin, M. L., E. L. Lind, A. Roginsky* and *W. D. Harkins*, J. Colloid Sci. **4**, 485 (1949).

2) *Hansen, R. S., Ying Fu* and *F. E. Bartell*, J. Phys. Chem. **53**, 769 (1949); *R. S. Hansen, R. D. Hansen* and *R. P. Craig*, ibid. **57**, 215 (1953); *R. S. Hansen* and *R. P. Craig*, ibid. **58**, 211 (1954).

3) *Becher, P.*, Emulsions (New York 1957).

4) *Ross, S.* and *J. Olivier*, J. Phys. Chem. **63**, 1671 (1959).

5) *Lun Hsiao, H. N. Dunning* and *P. B. Lorenz*, J. Phys. Chem. **60**, 657 (1956).

From the Department of Chemistry, College of General Education, University of Tokyo (Japan)

ıe Action of Organic Divalent Cation on the Stability of Negative Silver Iodide Sol

By Kunio Tamaki

With 1 figure

(Received November 21, 1960)

troduction

The stability of hydrophobic colloids in e presence of neutral electrolytes has been mmarized by the *Schulze-Hardy* rule as,) the coagulation is brought about by ions rrying the electric charge opposite to at of colloid particles, and (II) the co-ulating power of an ion increases markedly th its valence. The theoretical treatment this rule was developed by *Verwey* and *verbeek* (1) on the basis that the potential ıergy of two particles consists of the at-action force of the London dispersion force pe and the repulsion force due to the inter-tion of electrical double layers around lloid particles, and that the latter is ecreased by the contraction of electric ouble layers under the influence of electro-tes, the surface potential remaining con-ant. The typical coagulation by such a louble layer concentration" mechanism mainly observed in the case of simple organic electrolytes.

On the other hand, the mechanism of the agulating action of neutral organic surface tive ions on hydrophobic colloids has been und to be different from the above me-anism and explained by the decrease of e repulsive force due to the adsorption of ganic ions on colloid particles (2 – 10). It ay be considered that the surface potential so decreases in this case. Almost all of the evious studies on this problem have been rried out using monovalent organic ions, hile the effect of neutral divalent cations aving two ionized groups in a molecule wards negative silver iodide sol is pre-nted in this paper.

xperimental

Ethylene-, propylene- and hexamethylene-diam-onium chlorides were prepared from the respective ines obtained from Tokyo Kasei Kogyo Co., and crystallized from ethanol-water mixture. Hexa-ethylene-1,6-bis-trimethylammonium chloride was ndly supplied by Nezu Chemical Laboratory, Musashi niversity.

The preparation of negative silver iodide sol and e determination of the coagulation value were carried t by the analogous procedure as already described (6).

Results and Discussion

The coagulation values obtained with silver iodide sol of concentration 7.5 g/l were 0.55–0.60 mM for ethylene-diammonium chloride, 0.40–0.45 mM for propylene-diammonium chloride and 0.12–0.16 mM for hexamethylene-diammonium chloride. In fig. 1 the

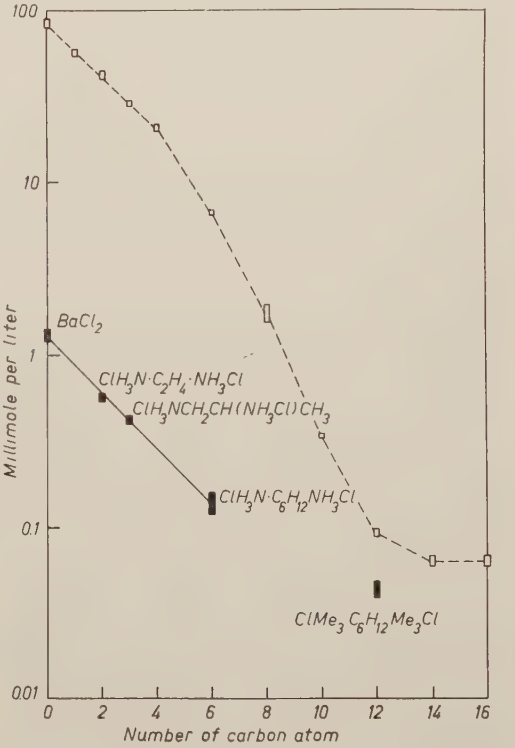


Fig. 1. Logarithm of coagulation values plotted against total number of carbon atoms. Dotted line shows the results of n-alkylammonium chlorides

relationship between the logarithm of the coagulation value and the number of carbon atoms is shown. The relation for n-alkylammonium chlorides is also shown for comparison.

It is evident that the coagulation values of ethylene-, propylene- and hexamethylene-diammonium chlorides are considerably less than those of ethyl-, propyl- and hexyl-ammonium chloride, respectively, the ratio being about 70. It is also seen that the line of the logarithm of coagulation values of the divalent organic cations versus the number of carbon atoms is extrapolated to a point which corresponds to the coagulation value

of inorganic divalent barium ion (1.2 to 1.4 mM). The coagulating action of these electrolytes having the carbon atom number 2–6 may be explained by the superposition of both two mechanisms described above.

Recently, *Ottewill* and *Rastogi* (9) have reported the results on the stability of silver iodide sol in the presence of 1,10-dipyridinium decane bromide; its coagulation value was found to be 1.7×10^{-3} mM, while that for decylpyridinium bromide was found to be 2×10^{-2} mM (concentration of sol, 0,15 mM).

With monovalent organic electrolytes, the concentration to bring about coagulation is decreased by the increase of the number of carbon atoms, and a typical "adsorption coagulation" was observed in the action of ions containing more than about 12 carbon atoms (5, 6).

The action of hexamethylene-1,6-bis-trimethylammonium chloride, which contains 12 carbon atoms in total alkyl and alkylene groups, may be explained in terms of the perfect "adsorption coagulation", because almost all of ions added were found to be adsorbed by colloid particles by means of the analysis of supernatant solutions after coagulation. The coagulation value, 0.04–0.05 mM for sols of the concentration 7.5 g/l, is less than that of "adsorption coagulation" due to monovalent ions, 0.06–0.07 mM, under the same conditions (5, 6).

Adsorbed ions are considered to form bridges between two particles to some extent. The bridgeforming mechanism was proposed by *Meguro* and *Kondo* (11) regarding the action of fumaric acid with Fe_2O_3 sol as well as by *Weiss* (12) regarding the ion-exchange of alkylene-diammonium ions with clay. Furthermore, it was found that the coagulation values decreased with decrease of the sol concentration. The peptization was not observed in this case, while the phenomenon appears in the action of monovalent surface active ions. This may be attributed to the steric factor of the molecule which possesses ionized groups at both sides of its chains. Such molecules may be unable to make hydrophilic orientation at the surface layers by successive *van der Waals* adsorption.

The coagulation value of hydrazine-dihydrochloride is exceptionally large (30 to 35 mM), which is considered to be due to its strong hydrolysis. This electrolyte may therefore be ruled out from the group of divalent cations.

The mode of the action of neutral organic surface active ions on hydrophobic colloids may be summarized as follows.

(I) The coagulation is brought about mainly by the adsorption of ions of the opposite charge on colloid particles. A typical "adsorption coagulation" is observed with chain ions containing more than about 12 carbon atoms. The action of ions containing carbon atoms 1–10 may be caused by the superposition of "adsorption coagulation" and "double layer contraction coagulation".

(II) The coagulating power is increased by the number of ionized groups in a molecule and by the increase of the number of carbon atoms in alkyl or alkylene groups in a homologous series.

(III) In some cases, the peptization is observed with monovalent ions at higher concentrations.

(IV) The coagulation and peptization values are considerably dependent upon the concentration of sol.

The author wishes to express his hearty thanks to Prof. *B. Tamamushi* for his interest in this study and to Dr. *K. Meguro* and Dr. *T. Kondo* for their kind supply of sample.

Summary

The action of organic divalent cations on negative silver iodide sol has been studied. The coagulation values of ethylene-, propylene- and hexamethylene-diammonium chlorides are found considerably less than those of corresponding n-alkylammonium chlorides, which shows the effect of the number of ionized groups. The action of hexamethylene-1,6-bis-trimethylammonium chloride is considered to be due to "adsorption" of the organic ions.

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung von organischen zweiwertigen Kationen auf die Stabilität vom negativen Silberjodid-Sol untersucht. Die Flockungswerte von Äthylen-, Propylen-, und Hexamethylen-diammoniumchlorid zeigen sich kleiner als die der entsprechenden n-Alkylammoniumchloride. Es wird angenommen, daß die flockende Wirkung des Hexamethylen-1,6-bis-trimethylammoniumchlorids auf Adsorption des organischen Ions beruht.

References

1) *Verwey, J. Th. G.* and *E. J. W. Overbeek*, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).
2) *Meguro, K.* and *T. Kondo*, Nippon Kagaku Zassi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. **76**, 642 (1955).
3) *Meguro, K.*, ibid. **77**, 77 (1956).
4) *Tamamushi, B.*, Kolloid-Z. **150**, 44 (1957).
5) *Tamamushi, B.* and *K. Tamaki*, ibid **163**, 122 (1959).
6) *Tamaki, K.*, ibid. **170**, 113 (1960).
7) *Hazel, J. F.* and *H. O. Strange*, J. Colloid Sci. **12**, 529 (1957).
8) *Matijevic, E.* and *R. H. Ottewill*, ibid. **13**, 242 (1958).
9) *Ottewill, R. H., M. C. Rastogi* and *A. Watanabe*, Trans. Faraday Soc. **56**, 854 (1960); *R. H. Ottewill* and *M. C. Rastogi*, ibid. **56**, 866, 880 (1960).
10) *Ottewill, R. H.* and *A. Watanabe*, Kolloid-Z. **170**, 38 (1960).
11) *Meguro, K.* and *T. Kondo*, Nippon Kagaku Zassi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. **73**, 129 (1952).
12) *Weiss, A.*, Kolloid-Z. **158**, 22 (1958).

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Die Bedeutung der austauschfähigen Ionen für die Ausbildung der Gerüste in thixotropen Gelen

Von Armin Weiss und R. Frank

Mit 10 Abbildungen in 24 Einzeldarstellungen und 8 Tabellen

(Eingegangen am 15. Dezember 1960)

Die hohe Festigkeit der Gerüste in thixotrop erstarrten Gelen, die eine anomale Gefrierpunktserniedrigung erzwingt (1), läßt die Frage nach der Art der bindenden Kräfte in den Gerüsten interessant erscheinen. Als vernetzende Kräfte für die reversible Ausbildung eines Gerüstes scheiden homöopolare Bindungen aus. Es bleiben daher nur elektrostatische Wechselwirkungen über Ionen, Dispersionskräfte, Dipolwechselwirkungen, Wasserstoff-Brückenbindungen und gemeinsame Solvathüllen. Von allen diesen Vernetzungsmöglichkeiten könnte zweifellos eine elektrostatische Wechselwirkung die stabilsten Gerüste ergeben.

In einer früheren Arbeit von *Hofmann, Fahn* und *Weiss* (2) war darauf hingewiesen worden, daß die austauschfähigen Ionen auf die Vernetzung einen wesentlichen Einfluß haben. Da sich die austauschbaren Kationen an der äußeren Oberfläche der Feststoffkristalle befinden, müßten sie an elektrostatischen Wechselwirkungen beteiligt sein. Demgegenüber wurde aber von anderer Seite (3) behauptet, das Kationenaustauschvermögen beeinflusse den thixotropen Grenzwert weder in dest. Wasser noch in starken Elektrolytlösungen (3,6 n NaCl). Die Unterschiede in den thixotropen Eigenschaften in dest. Wasser bei gleicher spezifischer Oberfläche, aber unterschiedlichem Kationenaustauschvermögen wurden auf „Unterschiede im chemisch strukturellen Bau der Minerale" zurückgeführt. Diese Aussage war im wesentlichen aus Untersuchungen an Kaoliniten abgeleitet worden. Wie die Abb. 1 zeigt, besteht jedoch zwischen dem Kationenaustauschvermögen und der spezifischen Oberfläche von Kaolinit ein linearer Zusammenhang (4). Demgemäß lassen Untersuchungen an Kaolinit keine Entscheidung der Frage zu, ob die Thixotropie durch das Kationenaustauschvermögen oder durch die spez. Oberfläche primär beeinflußt wird.

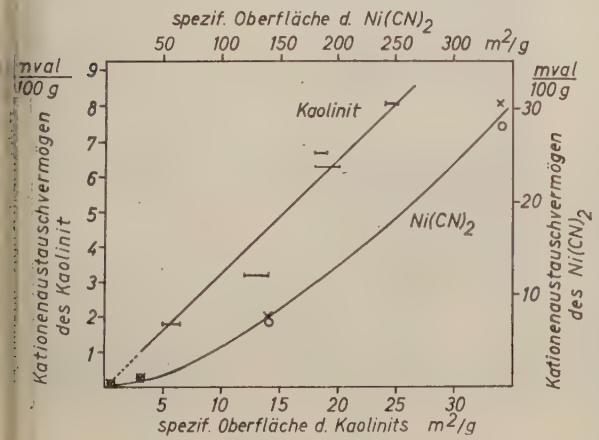


Abb. 1. Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Kationenaustauschvermögen bei Kaolinit und Nickelcyanid

Wahl der Ausgangsverbindung für Modellversuche

Die Auswahl geeigneter Modellsubstanzen muß mit besonderer Sorgfalt vorgenommen werden. Vor allem sollte bei dem in Frage kommenden Material kein linearer Zusammenhang zwischen Ionenaustauschvermögen und spez. Oberfläche bestehen. Hier erwies sich das Nickelcyanid als geeignet, das bereits anderweitig untersucht worden ist (5). Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, hängen hier Ionenaustauschvermögen und spez. Oberfläche nicht einfach zusammen.

Darüber hinaus bietet Nickelcyanid einen weiteren experimentellen Vorteil. Es läßt sich ohne Änderung der Kristallform und Kristallgröße reversibel in ein kationisches oder anionisches Kolloid überführen. Damit hat man auch die Möglichkeit, bei gleichbleibender spez. Oberfläche den Einfluß von austauschfähigen Kationen und Anionen voneinander unabhängig zu prüfen.

Zur Kenntnis von Nickelcyanid

Nickelcyanid von der Formel $Ni(CN)_2 \cdot 3\,H_2O$ bildet quadratische, dünne Kristallplättchen, die aus neutralen $Ni(CN)_2$-Schichten aufgebaut und zur eindimensionalen, innerkristallinen Quellung befähigt sind. In un-

gequollenem Zustand sind die Nickelatome in den Schichten jeweils von 4 Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen quadratisch umgeben. Die Schichten sind in Richtung der *a*- und *b*-Achse statistisch gegeneinander verschoben und bilden ein Kreuzgitter. Die Abb. 2 und 3 zeigen das Aufbauprinzip.

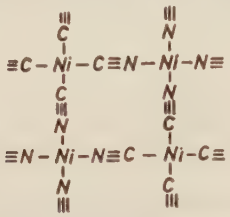


Abb. 2. Aufsicht auf eine tetragonale Nickel(II)-cyanidschicht

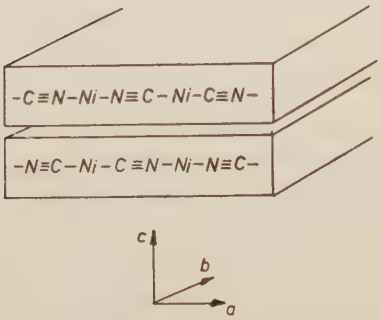
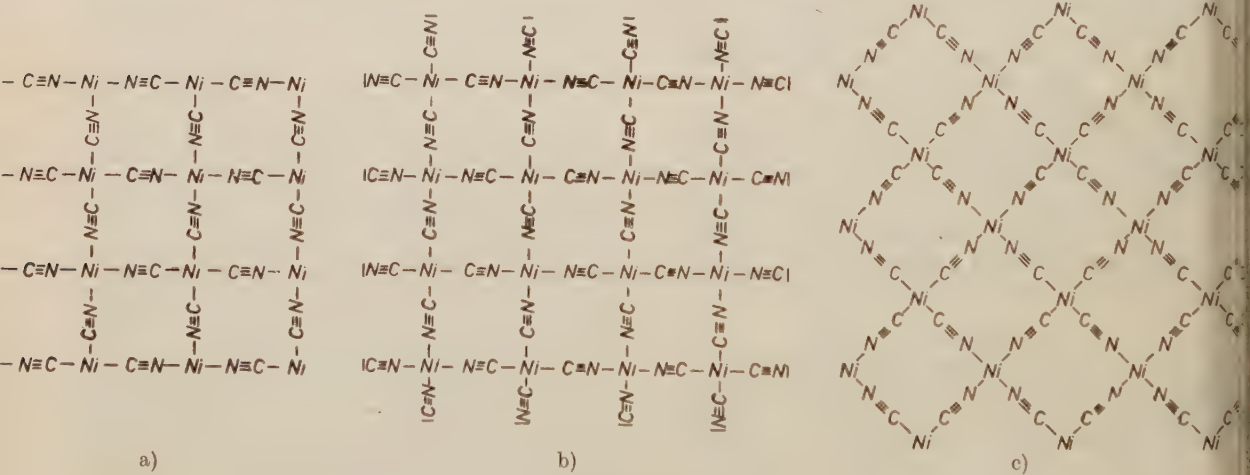


Abb. 3. Anordnung der Schichten in ungequollenem Zustand übereinander

Für die Thixotropie-Untersuchungen hat das Nickelcyanid außer seinem amphoteren Charakter noch den Vorteil, daß es sich je nach den Darstellungsbedingungen mit sehr unterschiedlicher, aber jeweils weitgehend einheitlicher Teilchengröße darstellen läßt (Abb. 5). Man hat also die Möglichkeit, die spezifische Oberfläche in einem weiten Bereich zu variieren.

Ein weiterer Vorteil ist der, daß die Lage der austauschfähigen Ionen sehr genau bekannt ist. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Kantenlänge der $Ni(CN)_2$-Teilchen und dem experimentell gefundenen Ionenaustauschvermögen läßt sich nur befriedigend deuten, wenn man annimmt, daß die austauschfähigen Ionen an den Schichträndern lokalisiert sind, und wenn man außerdem eine Begrenzung der Kristalle entsprechend den Abb. 4a und 4b annimmt. Eine Begrenzung, wie sie in der Abb. 4c gezeichnet ist, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Die experimentellen Belege hierfür sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.



a) b) c)

Abb. 4. Vgl. Text

Tabelle 1

Zusammenhang zwischen der mittleren Kantenlänge und dem Ionenaustauschvermögen der Nickelcyanidteilchen

Mittlere Kantenlänge der Nickelcyanidkristalle	Theoretisch berechnetes Ionenaustauschvermögen mval/100 g lufttrockenes $Ni(CN)_2$ nach Abb.		Experimentell gefundenes Ionenaustauschvermögen mval/100 g lufttrockenes $Ni(CN)_2$	
			Anionisches Nickelcyanid	Kationisches Nickelcyanid
Å	4a und b	4c	K^+ gegen Na^+	Cl^- gegen NO_3^-
295	29,8	42,1	28,2	30,6
1000	9,0	12,7	7,4	7,9
5000	0,9	1,2	ca. 1,0	ca. 1,0
33000	0,2	0,3	$< 0{,}5$	$< 0{,}5$

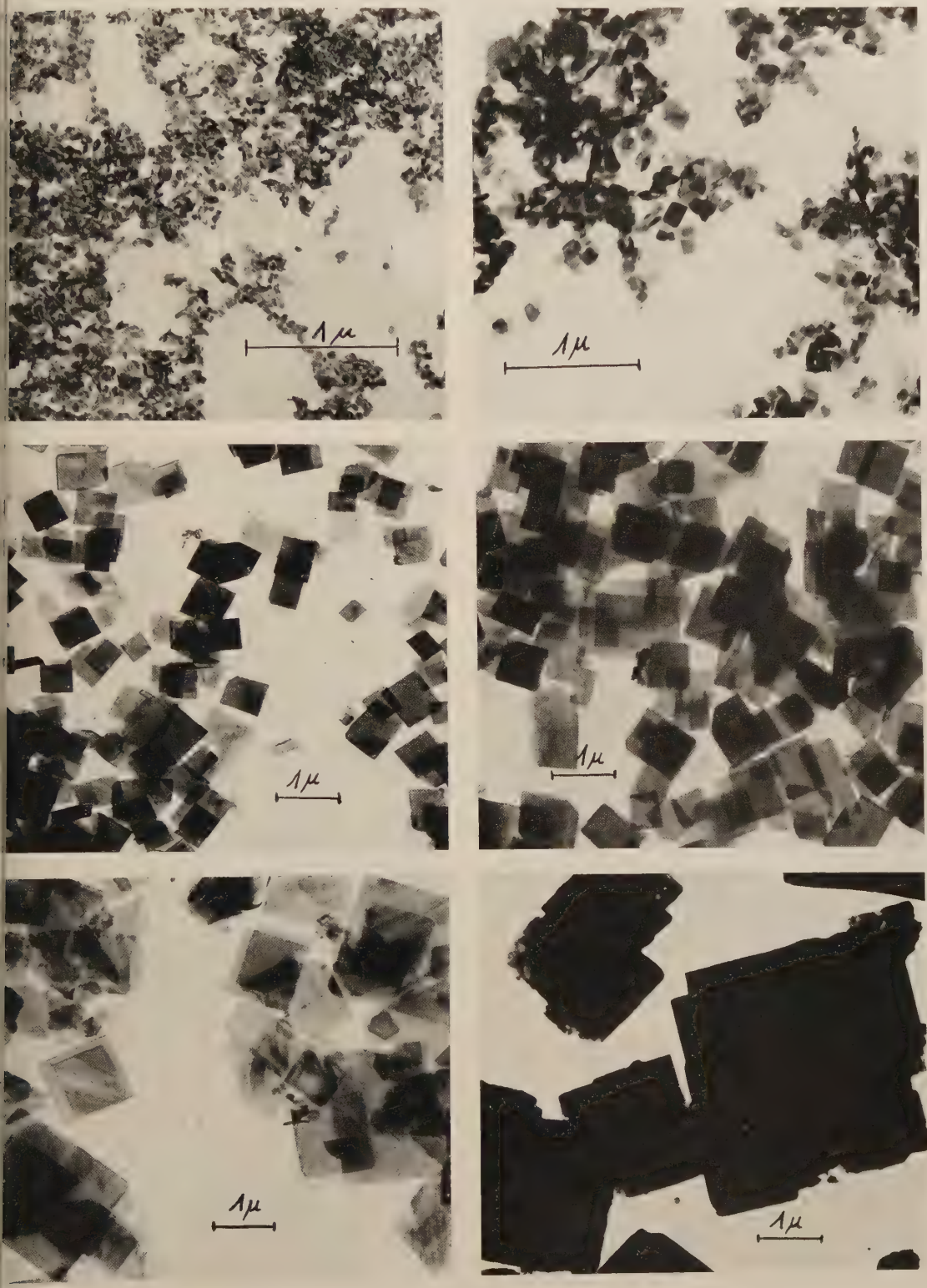


Abb. 5. Vgl. Text

Herstellung der Nickelcyanidpräparate

a) Präparate mit unterschiedlicher Teilchengröße

Zur Herstellung von extrem feinteiligem Nickelcyanid mit einer mittleren Kantenlänge von 295 Å wurde Nickelcyanid aus einer konz. Nickelsulfatlösung bei 100° C mit überschüssiger KCN-Lösung gefällt, rasch abfiltriert und elektrolytfrei gewaschen. Zwei Fraktionen mit einer mittleren Teilchengröße wurden erhalten durch Einleiten von Blausäure in eine Nickelacetatlösung bzw. durch hydrothermale Alterung bei Gegenwart von freier HCN bei 140° C. Ein sehr grob kristallines Präparat wurde hergestellt durch tropfenweise Zugabe von verdünnter Essigsäure zu einer siedenden wäßrigen Lösung von Kalium-tetracyanonickelat(II) im Laufe von 3 Monaten.

b) Herstellung eines kationischen und eines anionischen Nickelcyanids gleicher Teilchengröße

Lösungen von Nickelsulfat und Kaliumcyanid wurden in stöchiometrischem Verhältnis zusammengegeben und der ausgefallene Niederschlag von $Ni(CN)_2 \cdot 3\,H_2O$ abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

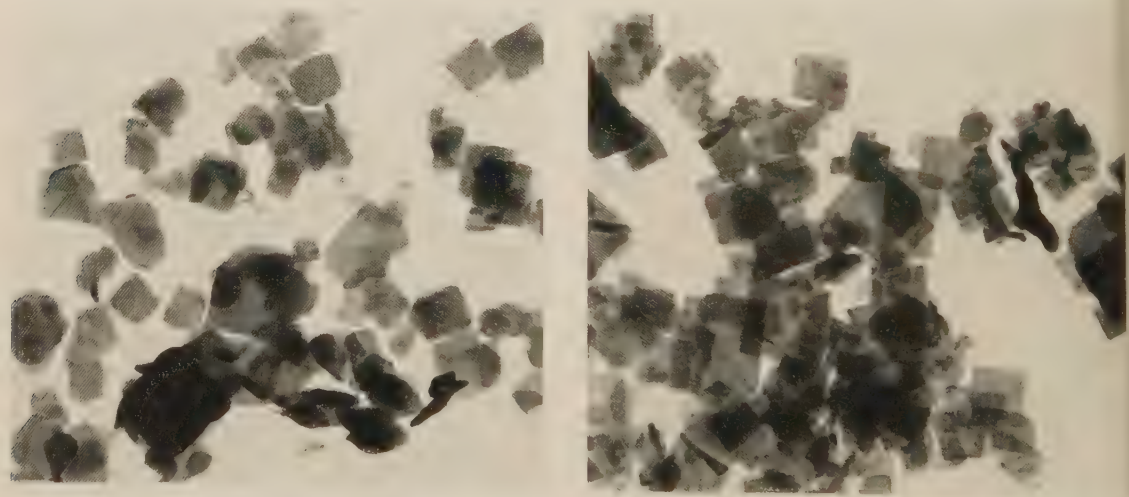
Nach dem Trocknen wurde eine gewogene Menge dieses Nickelcyanids mit Kaliumcyanid versetzt, so daß eine Lösung von Kalium-tetracyano-nickelat(II) $K_2[Ni(CN)_4]$ entstand. 100 Mol.-% dieser Lösung wurden auf 75° C erhitzt und dazu unter Rühren innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 90 Mol.-% Nickelsulfat getropft. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren der Mutterlauge getrennt, mit Wasser aufgeschlämmt und anschließend abfiltriert. Danach wurde er wieder aufgeschlämmt und abfiltriert. Das Ganze wurde so oft wiederholt, bis das Waschwasser elektrolytfrei war. Dann wurde das Präparat an der Luft getrocknet. Es wurde so ein *anionisches Nickelcyanid mit austauschfähigen K^+-Ionen* erhalten.

Die Hälfte dieses Produktes wurde mit überschüssiger Nickelnitrat-Lösung geschüttelt und abfiltriert. Dann wurde die Substanz ausgewaschen und nochmals mit Nickelnitrat-Lösung behandelt. Anschließend wurde wieder elektrolytfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Das so erhaltene *Nickelcyanid* war kationisch und hatte *austauschfähige NO_3^--Ionen* gebunden.

Um Produkte mit anderen austauschfähigen Kationen zu erhalten, wurde anionisches Nickelcyanid zweimal mit 1 n NaCl-, LiCl- bzw. $CaCl_2$-Lösung behandelt und anschließend elektrolytfrei gewaschen. Ein Teil des kationischen Nickelcyanids wurde analog mit K_2SO_4- bzw. K_2SeO_4-Lösung zur Herstellung von Präparaten mit austauschfähigen SO_4^{2-} bzw. SeO_4^{2-}-Ionen behandelt.

Charakterisierung der verwendeten $Ni(CN)_2$-Präparate

Die Teilchengröße war bei den kationischen und anionischen Präparaten innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich. Genauer als aus dem optischen Eindruck beim Betrachten der Elektronenmikroskopbilder (Abb. 6a und b) geht dies aus den Werten



a) b)

Abb. 6a und b. Vergleich der Elektronenmikroskopbilder des untersuchten kationischen und anionischen Nickelcyanids. a) kationisches Präparat. b) anionisches Präparat

Tabelle 2

Vergleich der Teilchengrößenverteilung in dem untersuchten anionischen und kationischen Nickelcyanid

Kantenlänge in μ	Anionisches Nickelcyanid		Kationisches Nickelcyanid	
	Anzahl der Teilchen	% bezogen auf die Gesamtzahl der ausgemessenen Teilchen	Anzahl der Teilchen	% bezogen auf die Gesamtzahl der ausgemessenen Teilchen
0,05–0,1	279	37,9	255	37,0
0,1 –0,2	266	36,2	243	35,3
0,2 –0,3	126	17,2	127	18,4
0,3 –0,5	62	8,4	60	8,7
0,5 –0,7	2	0,3	4	0,6
	735	100,0	689	100,0

der Tab. 2 hervor, in der die Größenverteilung von jeweils ca. 750 ausgemessenen Teilchen angeführt ist. Da die Kristalle quadratische Plättchen bilden, ist zur Charakterisierung jeweils nur die Kantenlänge angegeben.

Um einen zuverlässigen Durchschnittswert zu erhalten, wurden von jedem Präparat mindestens 12 Objektträger im Elektronenmikroskop eingehend untersucht. Bei der Vorbereitung der Objektträger wurde darauf geachtet, daß keine Entmischung der wässerigen Suspension durch Sedimentation auftrat.

Das Ionenaustauschvermögen der Präparate mit unterschiedlicher Teilchengröße ist in der Tab. 1 angeführt. Für das zum Vergleich der thixotropen Eigenschaften von kationischem und anionischem Nickelcyanid vorgesehene Präparat ergaben sich 7,35 (kationisches) bzw. 7.20 (anionisches) mval/100 g.

Zur *Bestimmung der austauschfähigen Anionen* (NO_3^-) wurde 1 g kationisches $Ni(CN)_2$ mit 50 ml 0,1 n NaCl-Lösung 24 Stunden geschüttelt und dann der Sedimentation überlassen. In einem aliquoten Teil der klaren, überstehenden Lösung wurde Cl^- potentiometrisch titriert. Im Blindversuch wurde ein entsprechender Teil der NaCl-Lösung geschüttelt und titriert. In einem weiteren Teil der überstehenden Lösung wurde NO_3^- mit Nitron gefällt und der Niederschlag ausgewogen.

Dann wurde das $Ni(CN)_2$ abfiltriert und nochmals mit n/10 NaCl-Lösung behandelt und wieder abfiltriert. Das Ganze wurde noch zweimal wiederholt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser Cl^--frei war. Von dem lufttrockenen $Ni(CN)_2$ wurden 200 mg abgewogen und nach einem *Wurzschmitt*-Aufschluß das Chlorid potentiometrisch bestimmt.

Gefunden wurde für die Menge der austauschfähigen Anionen:

mit Nitron	7,5 mval/100 g lufttrock. $Ni(CN)_2$			
durch potentiometr. Titration der NaCl-Lösungen	7,1	„	„	„
nach dem *Wurzschmitt*-Aufschluß des ausgewaschenen $Ni(CN)_2$	7,6	„	„	„
bzw.	7,2	„	„	„
Mittelwert:	7,3$_5$	„	„	„

Zur *Bestimmung der austauschfähigen Kationen* (K^+) wurde 1 g anionisches Nickelcyanid mit 50 ml neutraler NH_4Cl-Lösung 24 Stunden geschüttelt und abfiltriert (Filtrat I). Der Rückstand wurde erneut mit 50 ml NH_4Cl-Lösung geschüttelt und wiederum filtriert (Filtrat II). Diese Behandlung wurde noch ein drittes Mal wiederholt (Filtrat III) und der Rückstand gewaschen. Das Waschwasser und die Filtrate I–III wurden zusammen eingedampft und das K^+ darin als K_2SO_4 bestimmt.

In Parallelversuchen wurde gefunden: 7,0 und 7,4 (Mittelwert 7,20) mval/100 g lufttrockenem $Ni(CN)_2$.

Die Bestimmung der eingetauschten NH_4^+-Ionen führte nicht zu korrekten Werten, da außer NH_4^+ beträchtliche Mengen NH_3 aufgenommen werden.

Messung der Thixotropie

Zur Charakterisierung der Thixotropie-Eigenschaften wurde das thixotrope Grenzvolumen (6) (Verhältnis Flüssigkeit/ Feststoff bei einer Erstarrungszeit von 6 sec) gemessen. Für die Messungen wurden jeweils 3 g der lufttrockenen Substanz in Glasröhren von 18 mm lichter Weite und 200 mm Länge eingewogen. Aus einer Bürette wurde soviel dest. Wasser zugegeben, bis beim kräftigen Durchschütteln mit der Hand ein thixotropes Gel erhalten wurde, das sofort erstarrte. Nach 24 Stunden Standzeit erfolgte die endgültige Einstellung durch tropfenweise Zugabe von dest. Wasser, bis das Gel nach 6 sec. Erstarrungszeit beim zügigen Umkehren des Glases nicht mehr in Bewegung kam. Diese Einstellung wurde nach weiteren 24 Stunden nochmals überprüft.

Da an der Wand der Glasröhre nach dem Schütteln ein dicker Film des Gels hängen blieb und so eine genaue Bestimmung des thixotropen Grenzvolumens unmöglich war, wurden die Glasröhren vor den Messungen innen mit Silikonöl AK 1000 (Wacker) dünn bestrichen. Nach dieser Behandlung benetzte das Nickelcyanidgel die Röhrenwandung nur so wenig, daß eine eventuelle Bewegung des Gels nach dem Umkehren des Röhrchens erkannt werden konnte.

Zusammenstellung der Meßergebnisse

a) Einfluß der Teilchengröße

Wie die Abb. 7 zeigt, besteht zwischen dem thixotropen Grenzvolumen und dem Kationenaustauschvermögen bei anionischem Nickelcyanid mit austauschfähig gebunde-

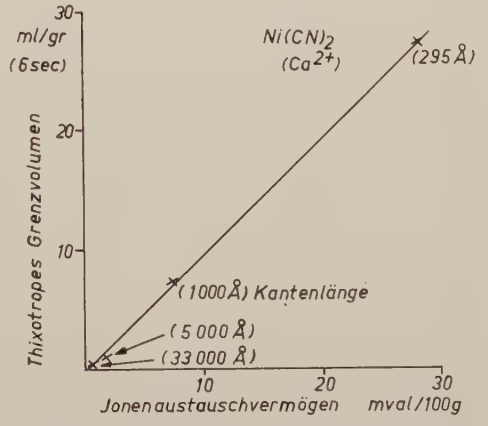


Abb. 7. Zusammenhang zwischen thixotropem Grenzvolumen und Kationenaustauschvermögen bei anionischem Nickelcyanid mit austauschfähig gebundenen Ca^{2+}-Ionen

nen Ca^{2+}-Ionen ein linearer Zusammenhang. Bei kationischem Nickelcyanid mit austauschfähig gebundenen SO_4^{2-}-Ionen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Dieser lineare Zusammenhang ist jedoch noch kein sicherer Beweis dafür, daß das thixotrope Grenzvolumen im wesentlichen durch das Ionenaustauschvermögen bestimmt wird. Zwischen dem Ionenaustauschvermögen und der Größe der Prismenflächen besteht nämlich bei Nickelcyanid ein linearer Zusammenhang. Man könnte sich auch vorstellen, daß hier die Größe der Prismenfläche für das maximal erreichbare Volumen der Gerüste im thixotrop erstarrten Gel verantwortlich ist. Diese Annahme erscheint aber unwahrscheinlich, denn der lineare Zusammenhang zwischen Ionenaustauschvermögen und thixotropem Grenzvolumen ist weitgehend unabhängig von der Art der festen Phase [$Ni(CN)_2$, Kaolinit]. Für die Oberfläche müßte aber bei $Ni(CN)_2$ die spez. Prismenoberfläche, für Kaolinit dagegen die gesamte spezifische Oberfläche eingesetzt werden.

b) Einfluß der Art der austauschfähigen Ionen

Die Art der austauschfähig gebundenen Ionen ist für die Ausbildung thixotrop erstarrender Gele besonders wichtig. In der Tab. 3 sind Meßergebnisse mit *kationischem Nickelcyanid* zusammengestellt. An ein und demselben Nickelcyanid unterscheidet sich das thixotrope Grenzvolumen um den Faktor 3, je nachdem, ob einwertige Nitrat-, Chlorid- bzw. Perchlorat- oder zweiwertige Sulfat- bzw. Selenationen austauschfähig gebunden sind. Dieser außerordentlich große Unterschied zeigt deutlich, daß die Wertigkeit der austauschbaren Anionen eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung der Gerüste spielt.

Tabelle 3

Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von kationischem Nickelcyanid (6 sec Erstarrungszeit)

Austauschfähige Ionen	Flüssigkeitsgehalt des thixotrop erstarrten Gels bei 6 sec Erstarrungszeit ml/3 g $Ni(CN)_2$*)	Synäresevolumen nach 24 Stunden ml/3 g $Ni(CN)_2$*)
NO_3^-	5,7 (4,5)**)	0,25
Cl^-	5,1	0,45
ClO_4^-	5,3	0,20
SO_4^{2-}	15,4 (15,0)	0,40
SeO_4^{2-}	15,7	0,35
$C_2O_4^{2-}$	17,4	0,25

*) Es wäre sinnvoll, das thixotrope Grenzvolumen in ml/g anzugeben. Die Untersuchung führt aber nicht zu Absolutwerten. Vor allem die Werte für die Synärese hängen sehr stark von den Gefäßdimensionen und von der Höhe des thixotropen Gels im Meßröhrchen ab. Daher wurden jeweils die mit 3 g gemessenen Werte eingetragen.

**) Die Werte in Klammern ergaben sich bei Messungen in 0,016 n KNO_3- bzw. K_2SO_4-Lösung.

Der unterschiedliche Einfluß von ein- und zweiwertigen Ionen auf das thixotrope Grenzvolumen läßt sich am einfachsten deuten, wenn man die Erfahrungen über den äquimolaren Kationenaustausch an niedrig geladenen Kationenaustauschern heranzieht (7). Mit zweiwertigen austauschfähigen Ionen können nämlich jeweils zwei Kolloidteilchen miteinander über echte Ionenbindungen vernetzt werden nach dem Schema:

$$2\,[\text{Kolloidteilchen}^+]\,X^- + SO_4^{2-} \leftrightarrow$$

$$[\text{Kolloidteilchen}^+]\,SO_4^{2-}\,[{}^+\text{Kolloidteilchen}] + 2\,X^-$$

Mit einwertigen austauschfähigen Ionen ist eine derartige Vernetzung über die Anionen nicht möglich.

Bei dieser Deutung erhebt sich natürlich die Frage, ob die Flächendichte der austauschfähigen Ionen bei Nickelcyanid klein genug ist, daß eine derartige Reaktion überhaupt in Frage kommt. Nach dem Schema der Abb. 4a und 4b und den Schichtabständen im wasserhaltigen Zustand steht beim $Ni(CN)_2$ für ein austauschfähiges Ion eine Fläche von etwa 25 Å² zur Verfügung. Auf ein zweiwertiges Ion entfallen demnach 50 Å². Daher scheint es zulässig, eine Vernetzungsreaktion nach dem angegebenen Schema anzunehmen, denn sie tritt auch beim Kaolinit mit der gleichen Flächendichte der austauschfähigen Kationen auf.

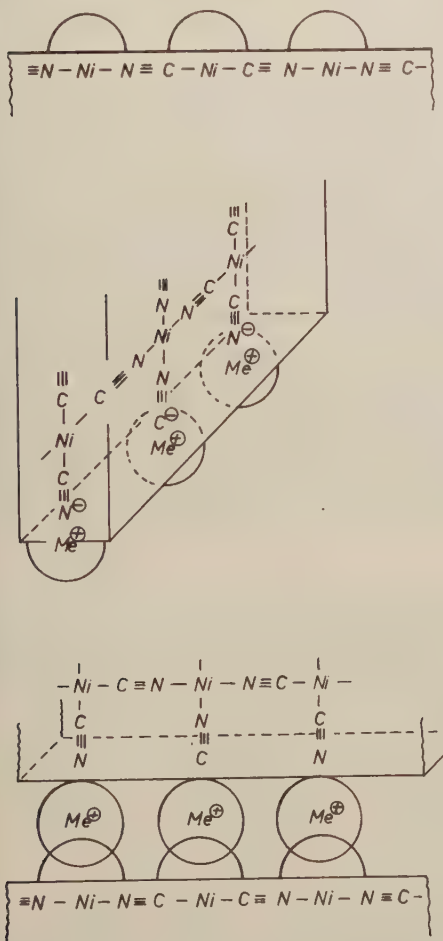
In der Tab. 4 sind die mit anionischem Nickelcyanid erhaltenen Versuchsergebnisse aufgeführt. Überraschenderweise ist zwischen den Proben mit einwertigen bzw. zweiwertigen Kationen kein wesentlicher Unterschied festzustellen. Da dieser aber bei den Anionen deutlich vorhanden ist, wird man

Tabelle 4

Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von anionischem Nickelcyanid (6 sec Erstarrungszeit)

Austauschfähige Ionen	Flüssigkeitsgehalt des thixotrop erstarrten Gels bei 6 sec Erstarrungszeit ml/3 g $Ni(CN)_2$	Synäresevolumen nach 24 Stunden ml/3 g $Ni(CN)_2$
Li^+	17,4	0,3
Na^+	18,5	0,5
K^+	18,0	0,5
Ca^{2+}	17,8	0,5
Mg^{2+}	17,4	0,3

der Überlegung gedrängt, daß das hohe xotrope Grenzvolumen mit *einwertigen tionen* durch eine *andere Art der Verzung* zu Gerüsten verursacht wird. Da der terschied damit zusammenhängt, ob Anen oder Kationen austauschfähig gebunn sind, liegt die Vermutung nahe, daß die vatation dieser Ionen eine Rolle spielt. folge der wesentlich größeren Radien der ionen ist das Solvatationsbestreben derben erheblich geringer als das der Kationen. Man könnte sich vorstellen, daß die ausschfähig gebundenen Kationen an den ismenflächen Wassermolekel ihrer Hydratlle gemeinsam haben mit Nickelatomen in



bb. 8. Schematische Darstellung einer Möglichkeit zur erüstbildung über die Solvathüllen. a) Solvathüllen uf der äußeren Basisfläche eines $Ni(CN)_2$-Kristalls.) Solvathüllen um die austauschfähigen Kationen an er Prismenfläche. c) Vernetzung der Kristalle zu Geüsten über die Basis- und Prismenflächen durch geeinsame Solvathüllen. (Der Durchmesser der Hydratüllen ist im Vergleich zu den —Ni—C≡N—Ni— -Abständen zu klein gezeichnet)

der äußeren Basisfläche der Kristalle. In der Abb. 8 wurde versucht, diese Vorstellung schematisch darzustellen. Im Teil a ist die Hydrathülle um die in einer der beiden äußeren Basisflächen der Kristalle liegenden Nickelatome mit Halbkreisen angedeutet. Im Teil b der Zeichnung ist durch Kreise die Hydrathülle der austauschbaren Kationen an der Prismenfläche der Teilchen symbolisiert. In Teil c ist mit dem Durchdringen der beiden Hydrathüllen die Wechselwirkung angedeutet. Diese Wechselwirkung kann in verschiedener Art erfolgen. Einmal können beide Hydrathüllen einzelne Wassermolekel gemeinsam haben. Eine derartige Anordnung würde etwa den H_2O-Verbänden im kristallisierten $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ oder $SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$ entsprechen (8). Es könnte aber auch sein, daß zwischen den beiden Hydrathüllen Wasserstoff-Brückenbindungen wirksam werden.

c) Über den Einfluß der Solvatation auf die Ausbildung thixotroper Gele

Das Nickelcyanid bietet eine besonders günstige Möglichkeit, den Einfluß der Solvatation zu prüfen. Die Nickelatome haben in der Schicht durch homöopolare Bindungen die Koordinationszahl 4 und sind quadratisch koordiniert. Die Schichten können sich hydratisieren und die Nickelatome dadurch die Koordinationszahl 6 bekommen. Da dies auch im Kristallinnern erfolgen kann, resultiert eine eindimensionale innerkristalline Quellung. Fester als Wasser werden z. B. Nitrile oder Amine an die Nickelatome gebunden. Dementsprechend kann auch mit diesen Verbindungen Quellung erfolgen. Wenn man nur sehr geringe Mengen Nitril oder Amin zugibt, werden nur die 6. Koordinationsstellen an den Nickelatomen der äußeren Basisflächen besetzt. Im Kristallinnern zwischen den Schichten verbleiben die bereits zuvor gebundenen Wassermolekel. In der Abb. 9 ist einerseits die Quellung unter Amin (a) und andererseits eine Belegung lediglich der äußeren Basisflächen mit Amin schematisch dargestellt (b).

Wählt man den Alkylrest des Amins geeignet, dann muß eine Wechselwirkung zwischen dem Amin und der Hydrathülle um ein austauschfähiges Kation an der Prismenfläche ausbleiben. In einem solchen Falle müßten die Unterschiede im thixotropen Grenzvolumen von Nickelcyanid mit austauschbaren ein- und zweiwertigen Kationen ebenso groß werden wie mit austauschbaren ein- und zweiwertigen Anionen.

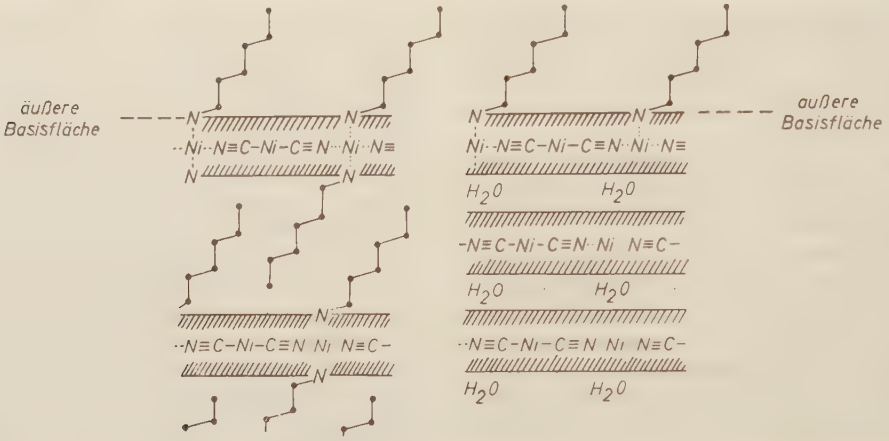


Abb. 9. Schnitt durch die $Ni(CN)_2$-Schichten nach der Behandlung mit Amin oder Nitril. a) Quellung mit Amin. b) Oberflächenbelegung mit Amin

Zur *Belegung der äußeren Basisflächen des Nickelcyanids* wurden *n-Butylamin, tert. Butylamin* und *n-Butyronitril* gewählt. Je 3 g lufttrockenes Nickelcyanid, das einheitlich mit K^+-, Na^+-, Li^+-, Ca^+-, NO_3^-- oder SO_4^{2-}-Ionen belegt war, wurden im Vakuumtrockenschrank bei 105° C und 50 mm Hg-Druck getrocknet, bis eine leicht gelbliche Färbung auftrat. Dann wurden die Proben in trockenem Äther suspendiert und dazu eine Lösung des betreffenden Amins bzw. Nitrils in Äther gegeben (0,1 Mol Amin bzw. Nitril/Mol $Ni(CN)_2 \cdot 3\,H_2O$). Nach 24 Stunden und mehrmaligem Aufschütteln wurden der überstehende Äther abgesaugt und die Proben mehrmals mit Äther gewaschen. Dann wurde in Wasser suspendiert und nach der Filtration getrocknet. An diesen Proben wurde dann das thixotrope Grenzvolumen in bekannter Weise gemessen.

Um zu prüfen, ob durch die Amin- oder Nitrilbehandlung Störungen bei der Ermittlung des thixotropen Grenzvolumens auftreten können, wurden zunächst die kationischen Nickelcyanidpräparate untersucht. Wie die Werte in der Tab. 5 zeigen, tritt durch diese Behandlung keine nennenswerte Veränderung im thixotropen Grenzvolumen auf. Mit austauschfähigen Sulfat- und Selenationen sind die Werte etwas größer. Diese Vergrößerung ist vermutlich nur scheinbar und auf Meßfehler durch eingeschlossene Luftbläschen zurückzuführen. Nach der Behandlung mit dem Amin oder Nitril ist das Nickelcyanid hydrophob, so daß Luftbläschen beim Schütteln hartnäckiger anhaften.

Die Versuche zeigen also, daß die Messung des thixotropen Grenzvolumens nach der Amin-Behandlung eher zu hohe Werte liefert als zu niedrige. Die in Tab. 6 beschriebene wesentliche Erniedrigung des thixotropen Grenzvolumens mit austauschfähig gebun-

Tabelle 5

Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von kationischem Nickelcyanid nach der Behandlung mit Aminen oder Nitrilen (6 sec Erstarrungszeit)

Kationisches $Ni(CN)_2$ mit den austauschfähigen Ionen	Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen (6 sec Erstarrungszeit) ml/3 g $Ni(CN)_2$ nach der Behandlung mit $n\text{-}C_4H_9NH_2$	tert. $C_4H_9NH_2$	$n\text{-}C_3H_7CN$	unbehandelt
SO_4^{2-}	16,5	16,3	15,3	15,4
SeO_4^{2-}	15,9	15,8	16,0	15,7
NO_3^-	6,9	6,0	5,9	5,7
Cl^-	5,4	5,6	5,7	5,1
ClO_4^-	5,8	6,0	5,7	5,3

Tabelle 6

Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von anionischem Nickelcyanid nach der Behandlung mit Aminen oder Nitrilen (6 sec Erstarrungszeit)

Anionisches $Ni(CN)_2$ mit den austauschfähigen Kationen	Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen (6 sec Erstarrungszeit) ml/3 g $Ni(CN)_2$ nach der Behandlung mit $n\text{-}C_4H_9NH_2$	tert.-$C_4H_9NH_2$	$n\text{-}C_3H_7CN$	unbehandelt
Li^+	8,7	7,3	9,8	17,4
Na^+	8,5	8,0	9,0	18,5
K^+	7,3	7,0	7,8	18,0
Mg^{2+}	17,4	17,6	17,3	17,4
Ca^{2+}	17,5	17,3	17,7	17,8

...en einwertigen Kationen nach der ...in- oder Nitril-Behandlung sollte dem... ...ch reell sein. Sie liegt in der erwarteten ...chtung und bestätigt, daß die Solvatation ... Ionen in der Oberfläche der Kristalle und ... austauschfähigen Ionen für die Aus... ...dung der Gerüste in thixotrop erstarrten ...len von Bedeutung sein kann.

...Daß der Wert für Nickelcyanid mit aus... ...schfähig gebundenen Ca^{2+}-Ionen nach der ...in- bzw. Nitril-Behandlung und vor der... ...ben innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist, ...stätigt, daß keine sekundären Effekte die ...ßergebnisse verfälschen und daß mit zwei... ...rtigen Gegenionen eine andere Art der ...rnetzung im thixotropen Gerüst vorliegt ... mit einwertigen Kationen.

Die Thixotropie stöchiometrischer Gemenge von kationischem und anionischem Nickelcyanid

Die Versuche an kationischem und an...ischem Nickelcyanid mit zweiwertigen ...egenionen zeigen, daß das thixotrope Grenz... ...lumen immer dann besonders groß wird, ...nn über die zweiwertigen Gegenionen eine ...rnetzung der Kristalle durch Ionenkräfte ...folgen kann. Eine noch stärkere Erhöhung ...s thixotropen Grenzvolumens sollte daher ...ftreten, wenn anionisches und kationi...hes Nickelcyanid in stöchiometrischem ...emenge zur Messung verwendet werden. ...ie Richtigkeit dieser Vermutung wird ...urch die experimentellen Werte in der ...ab. 7 bestätigt.

In allen Fällen erfolgt eine beträchtliche Erhöhung des thixotropen Grenzvolumens. Entsprechend den theoretischen Erwartungen ist die Erhöhung am größten bei der Verwendung von Nickelcyanid-Präparaten mit einwertigen Gegenionen. Sie ist etwas kleiner in Systemen, in denen ein Präparat mit einwertigen und ein Präparat mit zweiwertigen Gegenionen belegt war. Dabei ist es gleichgültig, welche austauschfähigen Ionen ein- oder zweiwertig sind. Am geringsten ist die Erhöhung, wenn beide Ausgangspräparate zweiwertige Gegenionen enthalten.

Bei der Untersuchung stöchiometrischer Gemenge von kationischem und anionischem Nickelcyanid sind zwei Punkte zu beachten:

1. Es wird sicher Elektrolyt frei. Man muß die Werte der Tab. 7 daher mit solchen der Tab. 3 vergleichen, bei denen an Stelle von dest. Wasser Elektrolytlösung verwendet worden war.

2. Bei der Reaktion kann eine Vergrößerung des Kristalldurchmessers erfolgen nach dem Schema der Abb. 10.

Mit diesem Kristallwachstum wird eine Veränderung im thixotropen Grenzvolumen auftreten. Es ist also zu erwarten, daß solche stöchiometrischen Gemenge eine besonders große Synärese zeigen und daß sich mit dem Auftreten der Synärese das thixotrope Grenzvolumen irreversibel verändert. Beide Vermutungen wurden durch das Experiment bestätigt. Wie ein Vergleich der Synäresewerte nach 24 Stunden bei diesen stöchiometrischen Gemengen mit denen reiner kationi-

Tabelle 7

...üssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von stöchiometrischen Mischungen aus kationischem und anionischem Nickelcyanid (mit Amin bzw. Nitril behandelt) (6 sec Erstarrungszeit)

$Ni(CN)_2$ mit den austauschfähigen Ionen		Flüssigkeitsgehalt in den Gelen der Einzelkomponenten ml/3 g $Ni(CN)_2$		theoretisch errechneter Flüssigkeitsgehalt in den stöchiometrischen Gemengen 1/2 (I + II) ml/3 g $Ni(CN)_2$	Experimentell bestimmter Flüssigkeitsgehalt in den Gelen der stöchiometrischen Gemenge von I und II ml/3 g $Ni(CN)_2$	Zunahme des Flüssigkeitsgehaltes bei gleicher Erstarrungszeit %, bezogen auf den theoret. Wert	durch Synärese abgetrennte klare Flüssigkeit nach 24 Stunden ml/3 g $Ni(CN)_2$
I	II	I	II				
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	17,5	16,5	17,0	20,1	18	0,5
...-Butylamin)							
Na^+	NO_3^-	8,5	6,0	7,3	10,9	50	1,8
...-Butylamin)							
Li^+	NO_3^-	7,3	6,0	6,7	10,9	64	1,0
...ert.-Butylamin)							
Na^+	SO_4^{2-}	8,0	16,3	12,2	16,9	39	0,5
...tert.-Butylamin)							
K^+	SO_4^{2-}	7,8	15,3	11,6	15,2	32	1,3
...n-Butyronitril)							
Ca^{2+}	NO_3^-	17,7	5,9	11,8	16,3	38	1,0
...n-Butyronitril)							

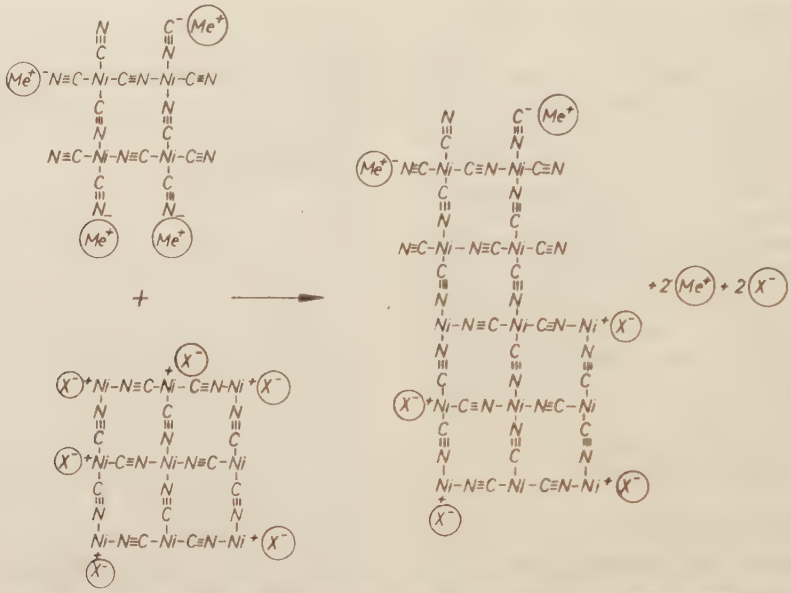


Abb. 10. Kristallwachstum durch Zusammenlagerung von kationischen und anionischen $Ni(CN)_2$-Kristallen

Tabelle 8

Flüssigkeitsgehalt in den thixotrop erstarrten Gelen von stöchiometrischen Mischungen aus kationischem und anionischem Nickelcyanid (6 sec Erstarrungszeit)

$Ni(CN)_2$ mit den austauschfähigen Ionen		Flüssigkeitsgehalt in den Gelen der Einzelkomponenten ml/3 g $Ni(CN)_2$		theoretisch errechneter Flüssigkeitsgehalt in den stöchiometrischen Gemengen = 1/2 (I + II)	Experimentell bestimmter Flüssigkeitsgehalt in den Gelen der stöchiometrischen Gemenge I u. II	Zunahme des Flüssigkeitsgehaltes bei gleicher Erstarrungszeit %, bezogen auf den theoret.	durch Synärese abgetrennte klare Flüssigkeit nach 24 Stunden
I	II	I	II	ml/3 g $Ni(CN)_2$	ml/3 g $Ni(CN)_2$	Wert	ml/3 g $Ni(CN)_2$
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	17,8	15,1	16,5	18,7	14	1,5
Ca^{2+}	NO_3^-	17,5	5,7	11,6	13,1	13	1,0
K^+	SO_4^{2-}	17,7	15,4	16,6	19,6	18	1,8

scher bzw. anionischer Systeme zeigt, ist das Synäresevolumen im Gemenge etwa um den Faktor 3 erhöht.

Man könnte gegen die Versuche mit Nickelcyanid, das zur Ausschaltung der Solvatationseffekte vor den Messungen mit geeigneten Aminen oder Nitrilen behandelt worden war, Bedenken erheben. Die Werte in der Tab. 8 mit unbehandelten Präparaten zeigen aber, daß auch hier eine deutliche Erhöhung des thixotropen Grenzvolumens in den stöchiometrischen Gemengen von anionischem und kationischem Nickelcyanid auftritt. Das Synäresevolumen ist ebenfalls um den Faktor 2–6 größer.

Zusammenfassung

Modellversuche an Nickelcyanid haben gezeigt, daß die austauschfähigen Ionen eine entscheidende Rolle für die Festigkeit und für den Flüssigkeitsgehalt thixotrop erstarrender Gele spielen. Eine wesentliche Vernetzungsart der Kristalle zu den thixotropen Gerüsten ist die direkte elektrostatische Wechselwirkung oder die elektrostatische Wechselwirkung über gemeinsame Gegenionen. Daneben spielt die Vernetzung über die Solvathüllen der Gegenionen eine beachtenswerte Rolle. Letztere wurde bei den bisherigen Betrachtungen über Thixotropie nur wenig beachtet. Bei dieser Vernetzung über Solvathüllen scheint außer der Größe des Ionenaustauschvermögens und der Art der austauschfähigen Ionen auch die spezifische Oberfläche von Bedeutung zu sein.

Schrifttum

1) *Weiss, A.* u. *R. Frank*, Naturwiss. **48**, 45 (1961); Kolloid-Z. im Druck.

2) *Hofmann, U., R. Fahn* und *A. Weiss*, Kolloid-Z. **151**, 97 (1957).

3) *v. Platen, H.* und *H. G. F. Winkler*, Kolloid-Z. **158**, 3 (1958).

4) *Weiss, A.*, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 92 (1959).

5) Vgl. hierzu *A. Weiss*, Chem. Ber. **91**, 487 (1958); *A. Weiss, E. Michel* und *A. Weiss* in "Hydrogen Bonding", Pergamon Press, London 1957.

6) *Winkler, H. G. F.*, Kolloid-Beihefte **48**, 341 (1938); *v. Engelhardt, W.*, Kolloid-Z. **102**, 217 (1943).

7) *Weiss, A.*, Kolloid-Z. **158**, 22 (1958).

8) *Jensen, A. T.*, K. Danske Vidensk. Selsk. **17**, 27 (1940)

From the Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Osaka (Japan)

Dielectric Properties of Emulsions

III. Dielectric Behavior of W/O Emulsions

By Tetsuya Hanai

With 5 figures in 6 details and 3 tables

(Received November 2, 1960)

Introduction

In a previous paper (1), a new theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization was proposed by the author, and was applied to both types of emulsions, O/W and W/O. In the case of O/W emulsions it was concluded that the dielectric dispersions are too small to be observed, and that the dielectric constant and the electrical conductivity are given by equations of the *Bruggeman* type. These conclusions concerning O/W emulsions were confirmed to be valid by the previous measurements (2, 3). In the case of W/O emulsions, a pronounced dielectric dispersion was expected, and new equations were derived to give the limiting values of the dielectric constant and the electrical conductivity at high and low frequencies.

Dielectric dispersions due to the interfacial polarization in W/O emulsions have already been observed by several investigators (4). However, these results are insufficient to examine the validity of author's equations for lack of the data over a wide range of concentration and measuring frequency.

It was found by *Voet* (5) that the dielectric constants of various suspensions dispersed in oils decreased on agitation. *Bondi* and *Penther* (6) observed the frequency dependence of such an agitation effect for various suspensions. This effect was ascribed to the change in the state of agglomeration of dispersed particles. A similar agitation effect is expected also in the case of emulsions.

In the present study, the dielectric constants and the electrical conductivities of W/O emulsions at rest and under shearing stress were measured over a wide range of concentration and measuring frequency, and the results were discussed in the light of the previous theory.

Experimental

Preparation of Emulsions

The materials used for the preparation of emulsions were the following.

Oil phase: mixture of nujol and carbon tetrachloride, and emulsifier

Water phase: distilled water and emulsifier.

Emulsifier: mixture of Atlas Powder Co. Arlacel 83 (60% by weight), Span 20 (20%) and Span 60 (20%).

Nujol was weighted with carbon tetrachloride to the same density as the water phase. The concentrations of the emulsifier in the oil and the water phase were 5 and 0.5% by weight respectively. This emulsifier is only slightly soluble in water, so the water phase is translucent at the present concentration of the emulsifier.

The water phase was gradually added to the oil phase with rapid and continuous stirring by the use of a glass triturator. Thus the stable emulsions of W/O type were easily prepared up to 80% in volume concentration. The particle size of water droplets was in a range of 0.5 to 1.5 μ in diameter.

Rotary Cell

Dielectric measurements of emulsions under shearing stress were carried out with a double cylindrical rotational viscometer of the *Green* type (7): the bob and the cup were made of stainless steel. The bob is 1.5 cm in diameter and 5.1 cm in length. The cup is 3 cm in inside diameter and 6 cm in inside height.

The capacitance and the conductance between the bob and the cup filled with the specimen were measured at varying r.p.m. of the cup. The empty cell capacity was about 4.7 $\mu\mu$ F. All the measurements were made at 30° C.

Dielectric Measurements

Both the capacitance and the conductance were measured over a frequency range of 20 cps. to 5 mc. by means of a conductance-capacitance bridge which was used in the previous study (2).

3. Results

It was found that the dielectric constants and the conductivities of the W/O emulsions show a remarkable dependence on frequency as well as on shearing stress. In figs. 1 and 2 are shown the frequency dependences of dielectric constants ε', loss factors ε'' and conductivities $\varkappa$ at rest and at various r.p.m. of the cup for the W/O emulsion of 50% in volume concentration. These striking dielectric dispersions above 100 kc. may be attributable to the interfacial polarization which was discussed in the previous paper (1). A gradual increase in the dielectric constant

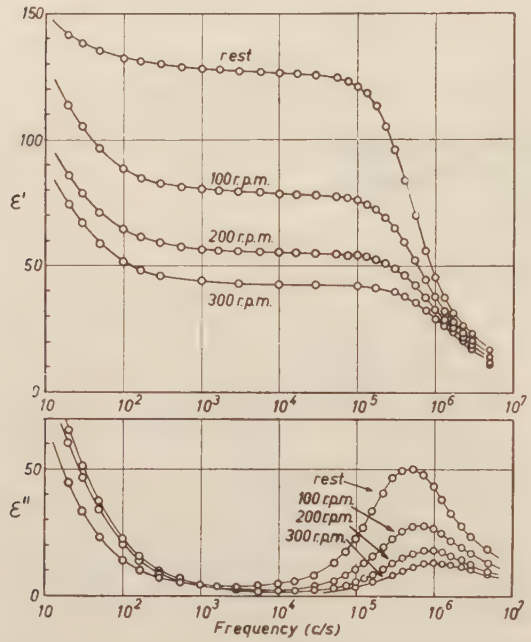


Fig. 1. Frequency dependence of dielectric constants ε' and loss factors ε'' at rest and at various r.p.m. of the cup for the W/O emulsion of 50% in volume concentration

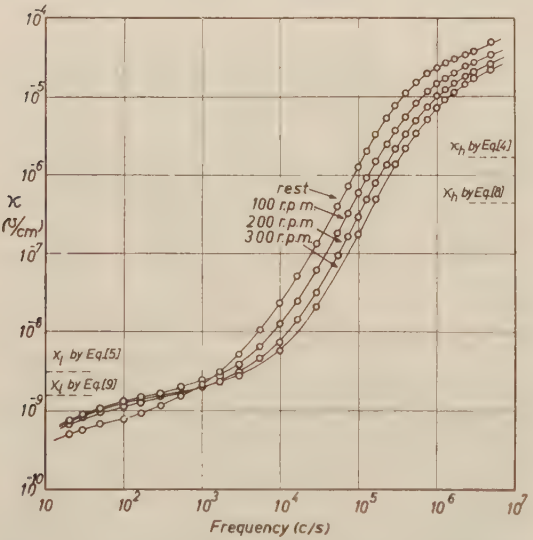


Fig. 2. Frequency dependence of electrical conductivities $\varkappa$ at rest and various r.p.m. of the cup for the W/O emulsion of 50% in volume concentration

ε' with decreasing frequency below 1 kc. may be attributed to the electrode polarization which arises from the electrolytic polarization of ions on electrode surfaces. A remarkable decrease in the dielectric constant ε' under shearing stress as seen in fig. 1 may be attributed to the change in the state of agglomeration of dispersed particles. This phenomenon may be consistent with that reported by *Voet* (5), who measured only the limiting dielectric constants of suspensions at low frequencies.

The complex plane plots of ε' and ε'' for the W/O emulsion of 50% gave the circular-arcs as shown in fig. 3. Thus, it was found that the dielectric dispersions of W/O emulsions are represented approximately by the circular-arc rule

$$\varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + (jf/f_0)^{1-\alpha}}, \qquad [1]$$

where ε_h and ε_l are the limiting values of ε' at high and low frequencies respectively, f is the measuring frequency, f_0 the critical frequency for which the loss factor is a maximum and α denotes a parameter for the distribution of relaxation times and

$$j = \sqrt{-1}\,.$$

The limiting dielectric constant at high frequencies ε_h showed no appreciable change under shearing stress. Table 1 indicates the variations of ε_l, f_0 and α with r.p.m. of the cup for the W/O emulsion at 50%. The values of ε_l decreased with increasing r.p.m., while the critical frequency f_0 increased with increasing r.p.m. As seen in fig. 2, the limiting values of conductivities at high frequencies were not obtained from the present data. Then, in table 1 are shown the values of the conductivity at critical frequency $\varkappa_{f_0}$, which is regarded as a measure of the conductivities at high frequencies.

Table 1

Values of ε_l, $\varkappa_{f_0}$, f_0 and α measured at various r.p.m. of the cup for the W/O emulsion at 50%

r.p.m.	Mean rate of shear in sec^{-1}	ε_l	$\varkappa_{f_0}$ in 10^{-6} $\mho$/cm	f_0 in mc.	α
0	0.	126.5	13.81	0.50	0.12
100	12.9	78.5	10.64	0.69	0.12
200	25.8	55.0	8.59	0.88	0.12
300	38.7	42.6	7.46	1.04	0.11

The behavior similar to those mentioned above was observed at all the other concentrations. Table 2 shows the variations of ε_h, ε_l, $\varkappa_{f_0}$, f_0 and α with concentration for emulsions at rest and at 200 r.p.m. The dielectric dispersions could not be observed for W/O emulsions at concentrations less than 20%. Since f_0 increases with decreasing concentration as seen in table 2, it seems that the dielectric dispersions in such dilute emulsions shift to the higher frequencies beyond the present measurements.

Table 2

Values of ε_h, ε_l, $\varkappa_{f_0}$, f_0 and α at rest and at 200 r.p.m. of the cup for the W/O emulsions at various concentrations Φ

Volume fraction of disperse phase Φ	ε_h	ε_l		$\varkappa_{f_0}$ in 10^{-5} $\mho$/cm		f_0 in mc.		α	
		rest	200 r.p.m.	rest	200 r.p.m.	rest	200 r.p.m.	rest	200 r.p.m.
0.1	—	3.86	3.43	—	—	—	—	—	—
0.2	—	10.9	7.23	—	—	—	—	—	—
0.3	6.3	21.6	15.9	1.41	0.834	3.20	3.25	0.023	0.062
0.4	8.7	45.0	30.0	0.979	0.605	1.19	1.30	0.16	0.17
0.5	13.3	126.5	55.0	1.38	0.859	0.500	0.880	0.12	0.12
0.6	18.8	166.3	85.7	1.72	1.31	0.460	0.800	0.10	0.10
0.7	28.2	346.	159.	1.89	1.45	0.233	0.460	0.081	0.11
0.8	39.0	754.	341.	4.48	2.95	0.224	0.412	0.062	0.13

Oil phase: Dielectric constant $\varepsilon_m = 2.50$, conductivity $\varkappa_m = 3.83 \times 10^{-10}$ $\mho$/cm.
Water phase: Dielectric constant $\varepsilon_p = 76.8$, conductivity $\varkappa_p = 3.13 \times 10^{-5}$ $\mho$/cm

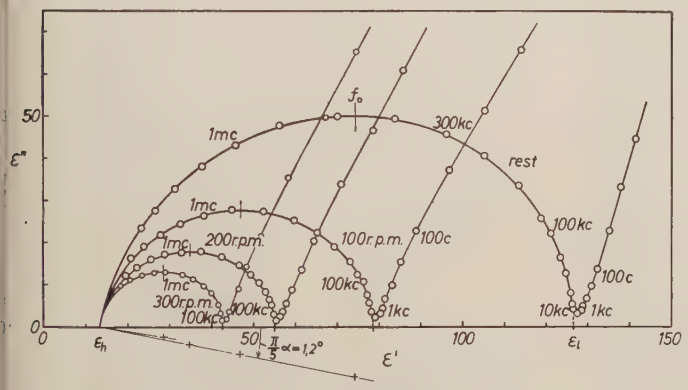


Fig. 3. Complex plots of ε' and ε'' at rest and at various r.p.m. of the cup for the W/O emulsion of 50% by volume

4. Discussion

In the previous paper (1), the author discussed both the new theory and the *Wagner* theory on the interfacial polarization, and obtained several relations concerning the dielectric properties of W/O emulsions as shown below.

From the new theory proposed by the author, one obtained

$$\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p - \varepsilon_m}\left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_h}\right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \Phi, \qquad [2]$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m \frac{1}{(1-\Phi)^3}, \qquad [3]$$

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p} = \frac{3\,\varepsilon_h\,(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_p + 2\,\varepsilon_h)\,(\varepsilon_p - \varepsilon_m)} \qquad [4]$$

and

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = \frac{1}{(1-\Phi)^3}. \qquad [5]$$

From the *Wagner* theory, one obtained

$$\varepsilon_h = \varepsilon_m \frac{2\,\varepsilon_m + \varepsilon_p - 2\,\Phi\,(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}{2\,\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi\,(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}, \qquad [6]$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_m \frac{1 + 2\,\Phi}{1 - \Phi}, \qquad [7]$$

$$\frac{\varkappa_h}{\varkappa_p} = \left[\frac{3\,\varepsilon_m}{2\,\varepsilon_m + \varepsilon_p + \Phi\,(\varepsilon_m - \varepsilon_p)}\right]^2 \Phi \qquad [8]$$

and

$$\frac{\varkappa_l}{\varkappa_m} = \frac{1 + 2\,\Phi}{1 - \Phi}, \qquad [9]$$

where $\varkappa_h$ and $\varkappa_l$ are the limiting values of $\varkappa$ at high and low frequencies, ε_m and ε_p the dielectric constants of the dispersion medium and the disperse phase, $\varkappa_m$ and $\varkappa_p$ the conductivities of the dispersion medium and the disperse phase respectively, and Φ denotes the volume fraction of the disperse phase. Eqs. [2] and [6] are the same as the *Bruggeman* (8) and the *Wiener* (9) equation respectively. The results of the present measurements are discussed below in the light of these relations.

Limiting Dielectric Constant at High Frequencies ε_h

The limiting dielectric constant at high frequencies ε_h is regarded as the dielectric constant of a spherical dispersion system composed of two non-conductive phases. Theoretical equations for the dielectric constant of a spherical dispersion have already been proposed by several workers, *Rayleigh* (10), *Wiener* (9), *Bruggeman* (8), *Böttcher* (11) and *Kubo* and *Nakamura* (12) as shown in the previous paper (2). The theoretical values calculated from those equations are listed in table 3, and are compared with our experimental data in fig. 4. From the present results, it may be concluded that, among five equations, the *Bruggeman* equation, that is eq. [2], fits best to our experimental results over the whole range of concentration.

Table 3
Theoretical values of limiting dielectric constants for the W/O emulsion

Volume fraction of disperse phase Φ	Dielectric constant ε_h calculated by				
	Böttcher	*Bruggeman* Eq. [2]	*Rayleigh*	*Wiener* Eq. [6]	*Kubo-Nakamura*
0.0	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
0.1	3.409	3.317	3.250	3.249	3.15
0.2	5.124	4.499	4.178	4.165	4.05
0.3	8.643	6.242	5.410	5.309	5.28
0.4	15.06	8.852	7.271	6.780	7.01
0.5	23.85	12.79	10.85	8.740	9.54
0.6	33.81	18.69	22.75	11.48	13.32
0.7	44.28	27.33	—78.28	15.59	19.08
0.8	55.01	39.51	—11.58	22.44	28.20
0.85	60.42	47.14	— 7.475	27.91	34.71
0.9	65.86	55.87	— 5.207	36.09	43.20
0.95	71.32	65.75	— 3.758	49.70	54.95
1.0	76.80	76.80	— 2.749	76.80	76.80

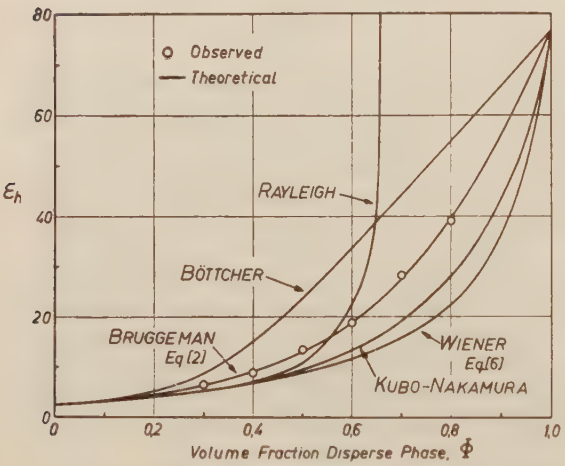


Fig. 4. Concentration dependence of limiting dielectric constants at high frequencies ε_h for the W/O emulsion

Recently *Naiki*, *Fujita* and *Matsumura* (13) measured at 2 mc. the dielectric constants of emulsions of water dispersed in kerosene, in transformer oil and in terpene over a concentration range of 0 to 85%. The data were in good agreement with values calculated from the *Bruggeman* equation over the whole range of concentration. Thus the results obtained by *Naiki* et al. are consistent with the present conclusion.

Limiting Dielectric Constant at Low Frequencies ε_l

The values of ε_l at rest were somewhat less reproducible. This may be attributed to the instability of the state of agglomeration of dispersed particles.

In fig. 5, the values of ε_l at rest and at each r.p.m. are compared with those calculated from eqs. [3] and [7]. The values of ε_l are relatively large at rest, and decrease towards the calculated values with increasing r.p.m. in contrast with ε_h which is insensitive to shearing stress. Hence it is considered that this shearing effect on the dielectric constants may become noticeable in the frequency range where the conductivities of constituent phases contribute to the dielectric constants of the dispersion system.

The experimental confirmations of the theoretical formulas concerning ε_l have already been made by some workers.

Guillien (14) measured the dielectric constants ε_l of emulsions of mercury in lubricating

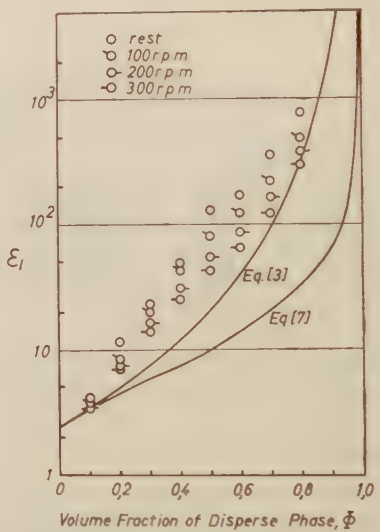


Fig. 5. Concentration dependence of limiting dielectric constants at low frequencies ε_l for the W/O emulsion at rest and at various r.p.m. of the cup

oil and of mercury in castor oil at concentrations less than 30%. He found the good agreements between observed values of ε_l and eq. [3] derived in another way. Recently *Pearce* (15) measured at 1 kc. the dielectric constants of emulsions of sea water in fuel oil at concentrations up to 63%. Since the sea water used as the disperse phase has a very high conductivity, the systems of sea water in fuel oil would show the dielectric dispersions due to the interfacial polarization at very high frequencies. Accordingly the dielectric constants observed by *Pearce* correspond to the limiting values at low frequencies ε_l. *Pearce* concluded that the measured dielectric constants agree better with eq. [3] than with eq. [7].

imiting Conductivity at High Frequencies $\varkappa_h$

As known from fig. 2, the limiting conductivities at high frequencies $\varkappa_h$ were not obtained within the present range of frequency, so the author could not succeed in the direct examination of the validity of eqs. [4] and [8].

The values of $\varkappa_h$ predictable by eqs. [4] and [8] are indicated in fig. 2. As can be seen, there is an overall trend that the experimental values of $\varkappa_h$ decrease towards the theoretical values with increasing r.p.m. Such trends for both ε_l and $\varkappa_h$ suggest that the particle agglomerates may be broken up to individual particles under shearing stress.

imiting Conductivity at Low Frequencies $\varkappa_l$

The values of $\varkappa_l$ predictable by eqs. [5] and [9] are indicated in fig. 2. The observed values of $\varkappa$ below 1 kc. are smaller than both theoretical values.

The values of conductivities below 1 kc. were not so reproducible, and showed no definite tendency for shearing stress. Hence it was difficult to discuss the limiting conductivity at low frequencies $\varkappa_l$.

istribution Parameter of Relaxation Times α

As seen in table 2, observed values of α increased with decreasing concentration. Hence it is supposed that the present emulsions would not show the single relaxation behavior even at infinite dilution.

According to the *Wagner* theory (1), a dilute emulsion composed of dispersed particles of uniform conductivity should show the single relaxation behavior. Then it is suggested that some distribution of relaxation times found in the present emulsions may be caused by the non-uniformity in the conductivity of each dispersed particle.

cknowledgements

The author wishes to express his sincere appreciation to Professor *R. Gotoh* for his guidance and encouragement during the course of this work. He is also indebted to Dr. *N. Koizumi* for valuable advices. This research has been supported by the Scientific Research Encouragement Grant from the Ministry of Education to which the author's thanks are due.

Summary

Dielectric constants and electrical conductivities of W/O emulsions at rest and under shear were measured over a wide range of concentration and at frequencies ranging from 20 cps. to 5 mc.

Striking dielectric dispersions due to the interfacial polarization were observed at high frequency range above 100 kc., while the electrode polarization was found below 1 kc.

It was found that the dielectric dispersions due to the interfacial polarization are represented approximately by the circular-arc rule. Both the limiting dielectric constants at low frequencies and the conductivities at higher frequencies decreased on application of shearing stress. It is considered that these changes in the dielectric properties of emulsions under shear may be caused by the breaking up of particle agglomerates. The limiting dielectric constants at high frequencies were subjected to no shearing effect, and are expressed best by the *Bruggeman* equation over the whole range of concentration. The data are discussed in the light of the previous theory on the interfacial polarization.

Zusammenfassung

Dielektrizitätskonstanten und elektrische Leitfähigkeiten von Wasser-Öl-Emulsionen in Ruhe und unter Scherung wurden in einem weiten Konzentrationsbereich und für Frequenzen zwischen 20 Hz und 5 MHz ausgemessen.

Beträchtliche dielektrische Dispersionen, zuzuordnen einer Grenzflächenpolarisation, ergaben sich oberhalb 100 kHz, während Elektrodenpolarisation unterhalb von 1 kHz auftrat. Die dielektrische Dispersion auf Grund von Polarisation in den Grenzflächen läßt sich genähert mit der Kreisbogenregel beschreiben. Sowohl die Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten bei niedrigen Frequenzen als auch die Leitfähigkeiten bei höheren Frequenzen nehmen mit Scherungsbeanspruchung ab. Es wird erwogen, ob diese Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften von Emulsionen unter Scherung durch das Aufbrechen von Agglomeraten der Partikel verursacht sind. Die oberen Grenzwerte der Dielektrizitätskonstanten für hohe Frequenzen werden von der Scherung nicht beeinflußt und lassen sich am besten durch die *Bruggeman*sche Gleichung über den ganzen Konzentrationsbereich ausdrücken. Die Ergebnisse wurden mit der früher aufgestellten Theorie der Grenzflächenpolarisation diskutiert.

References

1) *Hanai, T.*, Kolloid-Z. **171**, 23 (1960).
2) *Hanai, T., N. Koizumi* and *R. Gotoh*, Kolloid-Z. **167**, 41 (1959).
3) *Hanai, T., N. Koizumi, T. Sugano* and *R. Gotoh*, Kolloid-Z. **171**, 20 (1960).
4) *Sillars, R. W.*, J. Inst. Elec. Engrs. (London) **80**, 378 (1937); *Hamon, B. V.*, Aust. J. Phys. **6**, 304 (1953); *Kharadly, M. M. Z.* and *W. Jackson*, Proc. Inst. Elec. Engrs. (London) **100**, (III), 199 (1953); *Dryden, J. S.* and *R. J. Meakins*, Proc. Phys. Soc. **70 B**, 427 (1957).
5) *Voet, A.*, J. Phys. & Colloid Chem. **51**, 1037 (1947); *Voet, A.* and *L. R. Suriani*, J. Colloid Sci. **7**, 1 (1952); *Voet, A.*, J. Phys. Chem. **61**, 301 (1957).
6) *Bondi, A.* and *C. J. Penther*, J. Phys. Chem. **57**, 72 (1953).
7) *Green, H.*, Industrial Rheology and Rheological Structures, Chap. 8 (New York 1949).
8) *Bruggeman, D. A. G.*, Ann. Physik **24**, 636 (1935).
9) *Wiener, O.*, Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wiss. **32**, 509 (1912).
10) Lord *Rayleigh*, Phil. Mag. **34**, 481 (1892).
11) *Böttcher, C. J. F.*, Theory of Electric Polarization, p. 419 (New York 1952).
12) *Kubo, M.* and *S. Nakamura*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 318 (1953).
13) *Naiki, T., K. Fujita* and *S. Matsumura*, Mem. Fac. Ind. Arts Kyoto Tech. Univ., Sci. Technol. **8**, 1 (1959).
14) *Guillien, R.*, Ann. Phys. **16**, 205 (1941).
15) *Pearce, C. A. R.*, Brit. J. Appl. Phys. **6**, 113 (1955).

From Department of Applied Chemistry and Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

Dielectric Properties of Poly [3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane] (Penton)

By Yōichi Ishida, Masato Matsuo, Motowo Takayanagi and Fujio Irie

With 2 figures

(Received February 9, 1961)

Penton is prepared by the ring-opening polymerization of 3,3-bischloromethyloxacyclobutane (1, 2). *Sandiford* (3) has found two loss peaks of this polymer in both cases of mechanical and electrical measurements. This polymer shows good crystallizability, though it has long side groups. In order to investigate the dielectric behaviors of the polymer with such characteristics, we measured the dielectric properties of this polymer over a wide range of frequency and temperature.

The sample is Penton manufactured by Hercules Co. Ltd. An amorphous sample can be prepared by quenching it from the melting state, but it starts crystallizing immediately when it is left at room temperature. In order to measure it in its stable state, therefore, the sample was thoroughly annealed. The X-ray diffraction intensity curve of this sample showed good crystallinity. The method of the dielectric measurement is similar to that of the previous report (4).

The frequency dependences of ε'' for this sample at various fixed temperatures are shown in figs. 1 and 2. We call, for convenience'sake, the dielectric absorption observed in the high temperature range (see fig. 1) the α-absorption, and the dielectric absorption observed in the low temperature range (see fig. 2) the β-absorption. The apparent activation energy for the α-absorption was about 70 Kcal/mole and that for the β-absorption was about 20 Kcal/mole.

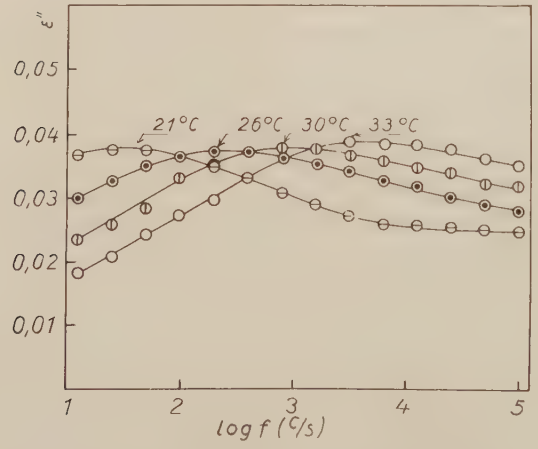


Fig. 1. Frequency dependencies of ε'' at fixed various temperatures (in the high temperature range)

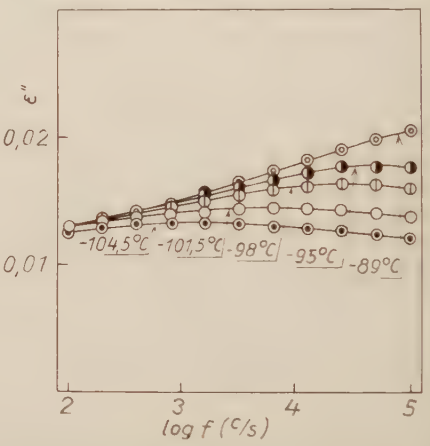


Fig. 2. Frequency dependencies of ε'' at fixed various temperatures (in the low temperature range)

These values were calculated from the temperature dependence of those loss peaks.

The value of *Cole*'s shape parameter, β (5) for the α-absorption of this sample was of the order of 0.3. The determination of $\bar{\beta}$ was very rough, for the α-loss curve was so broad and asymmetric as shown in fig. 1. Such small value of β means that the α-relaxation time spectrum is as broad as those of the other semi-crystalline polymers (6), although this polymer has such a long side group as well as amorphous polymers. As long as the polymer has good crystallinity, therefore, the existence of the crystallites seems to play a dominant role in determining the shape of the α-relaxation time spectrum. On the other hand, the value of $\bar{\beta}$ for the β-absorption at lower temperatures was the order of $0.2 \sim 0.3$. This value is the same order as those of the β-absorptions of the other semi-crystalline polymers and amorphous polymers (6). This fact is so consistent with the result in the previous paper (6) that, as for the shape of the β-relaxation time

ectrum, there is found no great difference tween semi-crystalline polymers and amor- ous polymers.

When the degree of crystallinity of this lymer is increased by annealing, the agnitude of the α-absorption and the β- sorption respectively decreases. The di- les in the amorphous parts are, therefore, nsidered to be contributing chiefly to ese absorptions as well as to those of the her semi-crystalline polymers. Moreover, e mechanisms of these absorptions will be alitatively explained as follows. The β- sorption will be attributed to the small anges of the directions or the locations of e Cl-dipoles near the frozen position of e main chains (7), since the β-absorption ee fig. 2) exists in the glassy state (1) where e microbrownian motion of the main ains will be frozen. On the other hand, e α-absorption observed in temperatures gher than Tg (see fig. 1) will be attributed to e dipole orientation due to the micro- brownian rotation and translation of the main chains.

We heartily thank Prof. *T. Seiyama* and Mr. *A. Suenaga* of Kyushu University for their kindness in the measurement of X-ray intensity curves. We are also indebted to many helpful discussions of Prof. *T. Tanaka* and Mr. *K. Yamafuji* of Kyushu University. We wish to acknowledge the kindness of Yamaso Kagaku Co. Ltd. for providing us with the sample.

References

1) *Farthing, A. C.*, J. Chem. Soc. **1955**, 3648.
2) *Hatano, M.* and *S. Kanbara*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **59**, 77 (1956); **60**, 1585 (1957).
3) *Sandiford, D. J. H.*, J. Appl. Chem. **8**, 188 (1958).
4) *Ishida, Y.*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).
5) *Cole, K. S.* and *R. H. Cole*, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
6) *Yamafuji, K.* and *Y. Ishida*, Kolloid-Z. **175**, 27 (1961).
7) *Yamafuji, K.*, J. Phys. Soc. Japan **15**, 2295 (1960); *Y. Ishida*, Kolloid-Z. **168**, 29 (1960).

Wissenschaftliche Kurzberichte

urz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungster- n ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu Maschinenseiten. Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Son- druckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* **F. H. Müller,** *Marburg/L., Georg-Voigt-Str. 5.*

Herausgeber und Verlag

Aus der Pharmazeutisch-Chemischen Abteilung der Firma Dr. Madaus & Co. (Leiter: Prof. Dr. H. Erbring)

ur Frage der Stabilität des Saponins Aescin in methanolischer Lösung (Esterbildung)

Von W. Winkler (Köln)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Juni 1961)

Wenn man Aescin in methanolischer Lösung einige it stehen läßt oder wenn man Aescin in methanoli- her Lösung einige Zeit erhitzt, so tritt eine teilweise mwandlung dieses penta-cyclischen Triterpen-Sapo- ns aus *Aesculus hippocastanum* ein. Chromatogra- hiert man solche Lösungen nach Aufarbeitung auf ieselgel G (Dünnschichtchromatographie) beispiels- eise im Trennsystem Butanol/Alkohol/Wasser wie 0/20/50 (*v/v/v*), so erscheint eine zweite hämolytisch ktive Substanz, die einen $Rf \cdot 100$-Wert von 45 gegen- ber dem $Rf \cdot 100$-Wert von 34 für Aescin besitzt. risch in methanolische Lösung gebrachtes Aescin igt diese zweite hämolytisch aktive Substanz nicht ler nur als sehr geringen Anteil. Die Kennzeichnung r hämolytischen Substanzen kann dabei dadurch werkstelligt werden, daß eine zweite Dünnschicht- atte, nachdem sie plan mit Blutagar bestrichen wor- den ist, mit der eigentlichen Chromatographieplatte (Kieselgel G) über eine angefeuchtete, dünne Papierlage fest zusammengepreßt und für 10–20 Stunden bei 37° gehalten wird (Abb. 1).

Die beschriebene zweite hämolytisch aktive Zone läßt sich auch durch Detektion mit Antimontrichlorid oder Zinntetrachlorid erkennen; je länger die methanolische Aescinlösung aufbewahrt oder die Erhitzungszeit gewählt wird, desto stärker wächst die neugebildete Substanz an. Über das Ionenaustauschverfahren (1) gewonnenes Aescin zeigt wegen der praktisch nur außerordentlich kurzfristigen Erhitzungszeit in Methanol diese zweite Zone in der Dünnschichtchromatographie nicht oder nur in sehr geringer Konzentration.

Eine sinnvolle und im Grunde naheliegende Erklärung kann diese Tatsache – Neubildung einer zweiten hämolytisch aktiven Substanz aus Aescin – nur finden,

I II III IV

Abb. 1. Dünnschichtchromatogramm Kieselgel G, Trennmittel Butanol/Alkohol/Wasser 100/20/50 *v/v/v*, Detektion durch Auflage auf Blutagar (Hämolyse). I Aescin durch Erhitzen in Methanol teilweise verestert, II Aescinmethylester, III Aescin und Aescinmethylester im Gemisch, IV Aescin

wenn man zunächst annimmt, daß unter den gewählten Versuchs- oder Herstellungsbedingungen eine Veresterung des Saponins stattgefunden hat.

Gewinnt man durch Methylierung mit Diazomethan in bekannter Weise aus Aescin den zugehörigen Methylester, so besitzt diese Substanz die nachstehenden Eigenschaften:

Aescinmethylester ist ein weißes, mikrokristallines Pulver vom Schmelzpunkt 238–239°, das sich gut in Alkohol, besonders Methanol, sehr schlecht und nur unter Erwärmen in Wasser löst. Bei vergleichenden Hämolyseuntersuchungen unter Verwendung von Hammelblut besitzt die methylierte Verbindung einen Index von 1:250000 gegenüber einem Ausgangswert für Aescin von 1:100000; der hämolytische Index ist daher auf etwa das Zweieinhalbfache gestiegen. Unter Verseifungsbedingungen verbrauchen sowohl Aescin wie Aescinmethylester 3 Mole Alkalilauge pro Mol Substanz; bei direkter Titration in 80%igem Methanol liegt der Laugeverbrauch für Aescin bei einem Mol, Aescinmethylester hingegen verbraucht keine Alkalilauge.

Chromatographiert man nun den partial-synthetisch gewonnenen Aescinmethylester im oben genannten System (Dünnschichtchromatographie; Kieselgel G), so läuft dieser Ester gleich mit der zweiten hämolytisch aktiven Substanz, die durch die oben angegebene Behandlungsweise aus Aescin entsteht. Die Verhaltensweise des Methylesters in einem zweiten, davon unabhängigen chromatographischen Trennsystem wird von uns zur Zeit geprüft. Alle bisherigen Erfahrungen stimmen mit der Annahme überein, daß Aescin beim Stehen oder Erhitzen in methanolischer Lösung teilweise zum hämolytisch aktiveren Methylester umgesetzt wird. Außerdem finden wir für ein auf diese Weise umgewandeltes Aescin, das aus einem Gemisch von Aescin und Aescinmethylester besteht, wie zu erwarten, bei der direkten Titration weniger als ein Mol Alkalilauge, während bei der Verseifung 3 Mole Lauge verbraucht werden.

Es wird von uns des weiteren geprüft, wie weit in anderen Alkoholen, wie z. B. in Äthanol oder Isopropanol, eine Veresterung des Aescins unter diesen Bedingungen möglich ist. Außerdem scheint die Frage interessant, wie weit allgemein saure Saponine, zumindest solche, deren Säuregruppierung in der Seitenkette liegt, zu dieser Veresterung bei einfachem Erhitzen mit Alkohol neigen. In der letzten Zeit ist in der Literatur (2) ein weiteres Saponin aus *Aesculus hippocastanum* beschrieben worden, das durch Behandlung mit Cholesterin zusätzlich umgewandelt werden kann. Nach unserer Beobachtung bleibt zu klären, ob es sich bei diesem zweiten Saponin um einen ebenfalls im Laufe der Aufarbeitung erhaltenen Ester des Aescins handelt. Jedenfalls darf als gesichert gelten, daß Aescin in methanolischer Lösung sich sehr rasch, besonders beim Erwärmen, teilweise zum Methylester von hoher hämolytischer Aktivität umsetzen läßt, der als zweites Saponin in Erscheinung treten kann.

Herrn Dr. *Haase* danken wir für Bestimmung der hämolytischen Indizes, Fräulein *S. Demann* und Herrn cand. chem *W. Kunau* für die experimentelle Bearbeitung.

Schrifttum

1) *Winkler, W.* und *P. Patt*, Naturwiss. **47**, 83 (1960).
2) *Wagner, J.* und *J. Bosse*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **322**, 254 (1960).

Tagungsberichte

Bericht über die Jahrestagung der Australischen Biochemischen Gesellschaft in Brisbane am 20. Mai 1961

Von R. Hähnel (Perth/Australien)

(Eingegangen am 10. Juni 1961)

1. *Atkinson, M. R., J. F. Jackson* und *R. K. Morton* (Univ. of Adelaide). **Substratspezifität von Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Pyrophosphorylase.**

Aus Schweineleber-Nuclei hergestellte, teilweise gereinigte Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid-Pyrophosphorylase katalysiert die reversible Synthese von Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (oder Nicotinsäure-Adenin-Dinucleotid) aus Nicotinamid-Nucleotid (oder Nicotinsäure-Nucleotid) und Adenosintriphosphat. Das Ferment katalysiert auch die Übertragung von Guanyl- und Inosinylgruppen von Guanosintriphosphat und Inosintriphosphat zu Nicotinamidnucleotiden. Dabei entstehen Nicotinamid-Guanidinnucleotide und Nicotinamid-Hypoxanthin-Dinucleotide. Das Ferment kata-

iert ferner die Pyrophosphorolyse von 3-Acetyl-ridin-Adenin-Dinucleotid und 3-Pyridinaldehyd-Ade-n-Dinucleotid, während Pyrophosphorolyse von 3-ietylpyridin-Hypoxanthin-Dinucleotid und 3-Pyri-naldehyd-Hypoxanthin-Dinucleotid nicht nachge-esen werden konnte.

2. *Ketterer, B., R. Wise* (Universität von West-stralien, Perth). **Untersuchungen über die Proteine s Eiklars.**

Eiklar wurde der Stärkeelektrophorese unterworfen. abei gelang eine Auftrennung in 11 Komponenten. ei Kombination von Papierelektrophorese und Stärke-lelektrophorese ließ sich eine Trennung in 13 Kompo-nten erreichen. 8 der Fraktionen waren mit früher schriebenen Eiklarfraktionen identisch. Eine Frak-on, die in relativ großer Menge im Eiklar vorzukom-en scheint und die bisher nicht beschrieben worden t, wurde isoliert, und einige ihrer physikalischen Eigen-haften wurden untersucht.

3. *Laver, W. G.* (Australian Nat. Univ., Canberra). **-terminale Aminosäurenanalyse eines Influenzavirus it einer Mikromodifikation der Edmanschen Technik.**

Eine Methode zur Bestimmung der N-terminalen minosäuren unter Verwendung von ^{35}S-Phenyliso-iocyanat wurde beschrieben. Mit dieser Methode kön-n 10^{-4} μ-Mole einer N-terminalen Aminosäure be-immt werden. Sie wurde angewendet, um im Stamm ee (B) des Influenzavirus die N-terminalen Amino-uren zu bestimmen. N-terminale Asparaginsäure und lycin kommen in etwa äquimolaren Mengen vor. Die iden N-terminalen Aminosäuren gehören zu Proteinen it einem Molekulargewicht von etwa 35000.

4. *Marr, A. G. M., K. J. Turner, G. Wilson* u. *J. Owen* (Commonwealth Serum Labors. and St. Vincent's Hospital, Melbourne). **Eigenschaften einiger aus der γ_1-Globulinfraktion isolierter Glykoproteine des fetalen Kälberserums.**

Eine α-Globulinfraktion konnte mittels wiederholter Ultrazentrifugierung in 2 Fraktionen getrennt werden. Die isolierten gereinigten Fraktionen unterschieden sich in Sedimentationsverhalten, in der chemischen Zusam-mensetzung, im Diffusionsverhalten in Agar und bei Chromatographie. Eine der beiden Fraktionen wies Ähnlichkeiten mit Fetuin auf, während die andere ein Makroglobulin war, das sich durch Behandlung mit SH-Reagentien in kleinere Bruchstücke spalten ließ.

5. *Morell, D. B., P. S. Clezy* (Royal North Shore Hospital and University of New South Wales, Austra-lien). **Die prosthetische Gruppe von Milch-Peroxydase.**

Die Hämatinkomponente der Milch-Peroxydase und der Typ der Kovalenzbindung zwischen Hämatin und Apoproteinen wurden untersucht. Das Pyridin-Hämo-chrom des Enzyms zeigt α-Band-Absorption zwischen 558 mμ und 571 mμ je nach dem p_H-Wert. Mit Brom-wasserstoff in Essigsäure bildet das Hämoprotein ein ätherlösliches Hämation mit einem Pyridin-Hämo-chrom, das dem ursprünglichen Hämoprotein ähnlich ist. Es bestehen Hinweise dafür, daß eine konjugierte Ketonylseitenkette vorhanden ist, aber das allein kann die Variationen im Hämochrom unter verschiedenen Bedingungen nicht erklären. Die Bindungen zwischen dem Hämatin und dem Protein können mit Silber- oder Quecksilberionen in verdünnter essigsaurer Lösung nicht gespalten werden, d. h. es sind keine Thioätherbindungen.

6. *Porra, R. J.* und *J. E. Falk* (Div. of Plant Ind., C.S.I.R.O., Canberra). **Ein Protein-gebundenes Porphyrinogen bei der Protoporphyrinsynthese.**

Das Fermentsystem „oxydative Koproporphyrinogen-Decarboxylase" (COD), welches die Bildung von Protoporphyrin IX aus Koproporphyrinogen III bewirkt, wurde aus Rinderleber-Mitochondrien in Form eines Acetontrockenpulvers isoliert und eine Methode zur Aktivitätsbestimmung ermittelt. Bei der oxydativen Decarboxylierung bildet sich wahrscheinlich ein Protein-Porphyrinkomplex, in dem das Porphyrin durch Kovalenzen an das Eiweiß gebunden zu sein scheint.

7. *Wallace, A. L.* u. *K. A. Ferguson* (Div. of Animal Physiol., C.S.I.R.O., Prospect. N. S. W., Australien). **Isolierung von menschlichem Wachstumshormon.**

Es wurde eine Methode zur Isolierung des menschlichen Wachstumhormons beschrieben, die das Hormon in hoher Ausbeute liefert und gleichzeitig die Gewinnung anderer in der Hypophyse enthaltener Fermente erlaubt. Die in Natriumboratpuffer p_H 8,6 homogenisierten Drüsen werden zentrifugiert und die überstehende Lösung an Diäthylaminoäthylcellulose-Säulen adsorbiert. Die Elution erfolgt mit Phosphatpuffer (p_H 7,2) Ionenstärke 0,05 und 0,12 m Na_2CO_3, 0,1 m NaCl (pK 10,4). Es ergaben sich 10 Fraktionen. Das Wachstumhormon war im letzten Phosphatpuffergipfel enthalten. Nach Dialyse und Gefriertrocknung entsprach das Präparat (20 mg/1 g Drüse) dem Rinderwachstumhormonstandard des Nat. Inst. of Health, Bethesda, USA. Bei Stärkeelektrophorese erwies es sich als nicht homogen. Es weist geringe Prolactinaktivität auf, enthält aber nur sehr geringfügige andere Hormonaktivitäten. – Die in anderen Fraktionen des Chromatogramms enthaltenen thyreotropen und Follikel-stimulierenden Hormone konnten gleichzeitig in hoher Ausbeute isoliert werden.

Buchbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Auflage (Weinheim 1960, Verlag Chemie).

Lithium. Ergänzungsband. System-Nr. 20. XXXVIII, 525 Seiten mit 73 Abbildungen und einigen Tabellen. Preis: brosch. DM 325,—.

Schwefel. Teil B, Lieferung 2. System-Nr. 9. XXXVIII, S. 373–1130 mit 146 Abbildungen und einigen Tabellen. Preis: brosch. DM 466,—.

Quecksilber. Lieferung 1. System-Nr. 34. XVII, 466 Seiten mit 53 Abbildungen und einigen Tabellen. Preis: brosch. DM 283,—.

Praktisch gleichzeitig sind drei neue Gmelin-lieferungen erschienen, von denen jede in bestimmter Hinsicht besonderes Interesse beanspruchen darf. Der Ergänzungsband *Lithium* behandelt ein Element, das erst neuerdings wirtschaftliches Interesse gefunden hat, denn außer der Verwendung des Metalls als Legierungsbestandteil und Desoxydationsmittel hat der Einsatz von Lithiumverbindungen in der Glas-, Email- und keramischen Industrie und die Verwendung von Lithiumseifen als Schmiermittel den Verbrauch emporschnellen

lassen. Die sich abzeichnende Bedeutung der Lithium-Isotopen für Gewinnung von Tritium, als Reaktorkühlmittel und für die Herstellung von thermonuklearen Sprengstoffen erscheint noch in keiner Statistik. Um der neueren Entwicklung Rechnung zu tragen, haben die Herausgeber auch bei dieser Lieferung wieder in einzelnen Kapiteln die Literatur nach 1949 mitberücksichtigt, wobei vor allem der Abschnitt „Vorkommen" zahlreiche neue Angaben verarbeitet und die Produktionsstatistik bis 1958 weitergeführt wurde. In dem gegenüber dem Hauptwerk auf etwa den dreifachen Umfang gewachsenen Kapitel „Darstellung des Lithiums und seiner Verbindungen" erfassen die am Anfang des Kapitels aufgeführten zusammenfassenden Arbeiten und Monographien die Literatur nach 1949. Unbefriedigend ist die Lage bei der Berichterstattung über die Trennung der Isotopen. Obwohl große Mengen von Lithiumsalzen auf dem Weltmarkt erscheinen, in denen der Gehalt an ^{6}Li auf 40–45% vermindert ist, und man daher weiß, daß die Trennung der Lithiumisotope großtechnisch durchgeführt wird, kann der Ergänzungsband nur berichten, daß die angewendeten Verfahren streng geheim gehalten werden. Die zahlreichen älteren Arbeiten auf diesem Gebiet, die allerdings stets nur zu einer geringfügigen Verschiebung des Isotopenverhältnisses geführt haben, werden in der üblichen *Gmelin*-Vollständigkeit referiert. Die physikalischen Daten beanspruchen 64 Seiten, die neueren Angaben über das chemische Verhalten konnten auf 22 Seiten untergebracht werden. In diesem Abschnitt wird den Kolloidchemiker besonders das lyotrope Verhalten des Lithiumions interessieren, während eigentliche kolloidchemische Sachverhalte in diesem Band kaum auftreten. 10 Seiten Text über Nachweis und Bestimmung des Lithiums ergänzen die Angaben des Handbuches der analytischen Chemie, dessen das Lithium betreffende Teile bereits 1940 bzw. 1944 erscheinen sind. Leider ist auch in diesem Falle das Schlußdatum der Literaturerfassung eine ungünstige Zäsur, da hierdurch die nach 1950 entwickelten und für den Nachweis und die Abtrennung des Lithiums so vorteilhaften papierchromatographischen Verfahren nicht mehr berücksichtigt werden konnten.

Die zweite Hälfte des Bandes ist den Legierungen und Verbindungen des Lithiums gewidmet. Bei den Legierungen wird allerdings nur über die Systeme Li/Sb und Li/Bi referiert, während für die weiteren Legierungen eine Tabelle die Stellen zitiert, an denen Legierungen mit Lithium in den bereits erschienenen *Gmelin*-Bänden erwähnt werden.

Die neue Lieferung *Schwefel*, B 2, ist den Schwefelsauerstoffsäuren gewidmet. Gerade auf diesem Gebiet hat die Forschung des letzten Jahrzehntes viele neue Erkenntnisse gebracht. So nimmt man den stattlichen Band mit der Frage in die Hand, wie wohl die Herausgeber mit dieser zum Teil fast stürmischen Entwicklung haben Schritt halten können. Als erste erfreuliche Tatsache stellt man fest, daß in keinem wesentlichen Kapitel oder Abschnitt das offizielle Schlußdatum der 8. Auflage eingehalten wurde, sondern daß wichtige Arbeiten durchweg bis in die allerjüngste Zeit berücksichtigt worden sind. Natürlich konnte hierbei nicht mehr die bekannte *Gmelin*-Vollständigkeit der Literaturerfassung erstrebt werden, und manche richtungsweisende neuere Arbeit konnte nur noch als Fußnote aufgenommen werden, aber gerade diese Beschränkung ermöglicht dem Benutzer eine rasche Übersicht über die neueste Entwicklung. Dies ist beim Schwefel, dessen intermediäre Sauerstoffsäuren sich so leicht ineinander umwandeln, ein großer Vorteil, denn die dem Prinzip des Handbuches entsprechende vollständige Erfassung der älteren Originalliteratur hat zu einer fast unübersehbaren und manchmal verwirrenden Stoffülle geführt. Die Herausgeber haben sich daher bemüht, durch zusammenfassende Übersichten vor den einzelnen Abschnitten und durch zahlreiche Hinweise die allgemeinen Zusammenhänge hervortreten zu lassen. Einige dieser Rahmenkapitel, wie z. B. die Darstellung der neuen, im wesentlichen nach 1950 gewonnenen Erkenntnisse über die Natur der Gashydrate, haben nicht nur für diese Lieferung Bedeutung, sondern sie können auch als Grundlage dienen für die Besprechung ähnlicher Sachverhalte in künftigen Bänden des Handbuches.

Der vorliegende Band beschreibt zuerst die niederen Schwefelsäuren, beginnend mit dem hypothetischen Schwefelhydrat oder Sulfinoxid, die Thioschweflige Säure, die Sulfoxylsäure und die Dithionige Säure. Dann folgen die Schweflige Säure und die Schwefelsäure, die mehr als die Hälfte der ganzen Lieferung einnehmen. Während bei der Schwefelsäure die physikalischen Daten überwiegen, treten diese bei der Schwefligen Säure merklich zurück, weil einige Eigenschaften des Schwefeldioxids, wie z. B. seine Löslichkeit in Wasser, erst in der Schlußlieferung B 3 behandelt werden sollen. Übrigens ist auch die Besprechung der Reaktion von Schwefliger Säure und Sulfit mit Sauerstoff auf die Schlußlieferung verschoben worden. Im Abschnitt Schwefelsäure wird auf fünf Seiten ausführlich über die bis 1949 erschienenen Arbeiten über die Schwefelsäurenebel eingegangen, während in den übrigen Kapiteln kolloidchemische Sachverhalte kaum behandelt werden.

Auf die Schwefelsäure folgen die Peroxoschwefelsäuren, die Thioschwefelsäure, die Dithionsäure und die Polythionsäuren. Ein spezieller, 15 Seiten umfassender Abschnitt über Nachweis und Bestimmung von Dithionsäure und Polythionsäuren ergänzt die über diese schwierigen analytischen Probleme vorhandene Literatur bis 1949 in einer praktisch gut verwendbaren Weise, da viele Vorschriften so ausführlich referiert werden, daß man danach arbeiten kann. Den Abschluß der Lieferung bildet das System SO_2/H_2O. Hier mußten die Herausgeber die Originalangaben vielfach auf vergleichbare Basis umrechnen und phasentheoretisch überprüfen. Ein Ergebnis dieser Bemühungen ist die große Darstellung des Idealdiagrammes vom System SO_2/H_2O in räumlicher *ptx*-Darstellung, die als Ausschlagtafel eingeheftet ist.

Mit dieser Lieferung ist eine angesichts der wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Bedeutung des behandelten Materiales stets als besonderer Mangel empfundene Lücke geschlossen worden. Die Neuerscheinung kann ferner als richtungsweisende Leistung des *Gmelin*-Institutes begrüßt werden, das an diesem Beispiel zeigt, wie die immer störender werdende Diskrepanz zwischen der im Handbuch noch vollständig zu erfassenden Literatur und dem derzeitigen Stand der Forschung so weit als möglich gemildert werden kann.

Mit der ersten Lieferung *Quecksilber* erscheint ein neues, bisher noch nicht bearbeitetes Metall in der 8. *Gmelin*-Auflage. Diese an sich schon erfreuliche Tatsache ist hier besonders bemerkenswert, da es sich beim Quecksilber um ein äußerst vielseitig verwendetes und ungemein interessantes Ele-

ment handelt. Das einleitende, achtzig Seiten umfassende Kapitel über die Geschichte des Quecksilbers fesselt durch viele kulturgeschichtlich interessante Angaben. Der Abschnitt Vorkommen bringt reiches Material über die Geochemie und die nutzbaren Lagerstätten. Bei diesen, bei der Wirtschaftsstatistik und gelegentlich noch bei den physikalischen Eigenschaften des Atomkerns und bei der Isotopentrennung, wird auch neuere Literatur berücksichtigt, während sonst durchweg das Schlußdatum Ende 1949 der Literaturerfassung eingehalten wird. Das Kapitel physiologische Schädigung leitet über zum Abschnitt Bildung und Darstellung des Elementes. In diesem ist der Unterabschnitt über die Darstellung besonderer Formen für den Kolloidchemiker sehr ergiebig. Nach den Ausführungen über Einkristalle, Filme und dünne Schichten, Quecksilberspiegel und pulverförmiges Quecksilber werden auf insgesamt 28 Seiten die Sole und Emulsionen in wäßrigen und nichtwäßrigen Dispersionsmitteln sowie die Aerosole abgehandelt. Angaben über die Anreicherung und die Abtrennung von Quecksilberisotopen beschließen diesen Abschnitt. Die folgenden 214 Seiten sind den physikalischen Eigenschaften des Elementes gewidmet, wobei in der im *Gmelin* üblichen Weise ein umfassendes Material zusammengetragen wurde. Bei der sehr vielseitigen Verwendung des Quecksilbers in der reinen und angewandten Wissenschaft darf dieser Teil des Quecksilberbandes intensiver Benutzung auch durch den Nichtchemiker sicher sein. *C. Mahr* (Marburg/L.)

Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung, Band 1: Die Herstellung von Sulfitzellstoff. Von *N. N. Nepenin*. Aus dem Russischen übersetzt und in deutscher Sprache herausgegeben von *P. Schorning* und *V. Jacopian*-Teltow-Seehof. XIV, 728 Seiten mit 322 Abbildungen, davon 2 als Falttafeln und 1 als Kunstdrucktafel, und 75 Tabellen (Berlin 1960, Akademie-Verlag). Preis: geb. DM 76,50.

Das vorliegende in fehlerfreies, flüssiges Deutsch übertragene russische Werk empfiehlt sich einerseits durch seinen gediegenen reichen Inhalt, andererseits aber auch schon dadurch, daß ein gleich ausführliches ebenso neues Werk über denselben Gegenstand in deutscher Sprache nicht existiert. Es ist laut Vorwort geplant, einen zweiten Teil über „Chemie und Technologie des alkalischen Aufschlusses" folgen zu lassen. Was das Buch besonders wertvoll macht, ist der Umstand, daß das seit dem Erscheinen der russischen Ausgabe (1955) angefallene Schrifttum von den Herausgebern in mehreren eigenen Kapiteln zusammengefaßt den entsprechenden Abschnitten angefügt ist. Den Chemiker wird die eingehende Behandlung der chemischen Probleme erfreuen; der Verwertung allein der Sulfitablauge sind etwa 40 Seiten gewidmet, und ähnlich sorgfältig sind die Vergärung sowie die Futterhefegewinnung behandelt. Die Bereitung der Bleichflüssigkeiten wird auf etwa 50 Seiten besprochen, die Röstung des Schwefelkieses auf mehreren Seiten mit einer ganzen Reihe von praktischen Rechenbeispielen, die Material- und Wärmeberechnungen allein beim Sulfitaufschluß auf etwa 30 Seiten behandelt, die Rückgewinnung von Schwefeldioxid und Wärme auf fast 20 Seiten. Der besondere Akzent liegt jedoch auf dem durch zahlreiche sehr sorgfältig ausgeführte und höchst instruktive Abbildungen unterstützten technologischen Teil, in welchem selbst die Transportvorrichtungen und die Lagereinrichtung bis ins einzelne beschrieben werden. Das Werk kann sowohl dem Fachmann wie dem akademischen Lehrer und interessierten Studenten aufs Wärmste empfohlen werden.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Von *A. Eucken* † und *R. Suhrmann*-Hannover. 5. Auflage, 367 Seiten mit 140 Abbildungen und einigen Tabellen (Leipzig 1960, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG). Preis: geb. DM 19,50.

Seit über 12 Jahren ist der „*Eucken-Suhrmann*" als ein bewährtes Praktikumsbuch bekannt. Sämtliche in diesem Werk aufgeführten Versuche sind ausprobiert und so beschrieben, daß sie auch in fremder Hand wirklich funktionieren. In der vorliegenden 5. Auflage werden zusätzlich 11 neue Versuche (insgesamt 131) beschrieben. 4 davon sind speziellerer Natur, 7 machen den Praktikanten mit wichtigen neuen Methoden bekannt. Dazu gehören u. a. die Messung von Mesomerieenergien, die Berechnung theoretischer Bodenzahlen, die potentiometrische und optische Ermittlung von p_K-Werten und die Analyse durch Gaschromatographie. – Einige Undeutlichkeiten in älteren Versuchen wurden verbessert und die Bezeichnungsweisen präzisiert (Enthalpie statt Wärme usw.). – Ganz am Rande wäre vielleicht zu empfehlen, wenn in einer späteren Auflage die Versuche des letzten Kapitels sachlich eingeordnet und zur Abrundung einige Versuche aus dem Gebiet der Hochpolymeren und der Festkörper ergänzt würden. – Durch die Reichhaltigkeit an Versuchen ist das Buch nicht nur jedem am Praktikum Beteiligten, sondern auch dem Experimentator als Leitfaden zu empfehlen. *H. T. Witt* (Marburg/L.)

Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien. Mikroskopische und chemische Textiluntersuchungen. Von *P. A. Koch*-Netstal/Schweiz. VII, 239 Seiten mit 49 Tabellen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1960, Springer-Veralg). Preis: geb. DM 31,50.

Ein „Rezeptbuch" ist notwendigerweise kein „Lehrbuch", das muß man sich beim Lesen des vorliegenden Buches stets vor Augen halten; gewisse Grundkenntnisse werden vorausgesetzt. Die Lektüre des Rezeptbuches wird dem Leser auf jeden Fall einen Eindruck davon vermitteln, wie ausgeweitet das Gebiet der Faserchemie in der letzten Zeit geworden ist. Ihre analytische Behandlung ohne einen geeigneten Führer erscheint schon fast aussichtslos, zum mindesten, wenn es sich nicht um alltägliche Fälle handelt. In dieser Hinsicht entspricht das Rezeptbuch für Faserstoff-Laboratorien unbedingt einem dringenden Bedürfnis. Nicht allein ist die große Zahl der technisch verwendeten „Kunstfasern", auch ihre Vorbehandlung, Färbung usw. muß bei der analytischen Untersuchung entsprechend berücksichtigt werden. Dieser Notwendigkeit folgt der Aufbau des Buches, es wird weitgehend von der tabellarischen Darstellung, etwa angenähert von „Bestimmungstabellen" Gebrauch gemacht.

Im einzelnen beginnt man mit der Übersicht über die für die Arbeiten benötigten Chemikalien. Leider fehlen an dieser Stelle vielfach die Strukturformeln der genannten Farbstoffe. Der Leser muß sich mit dem Hinweis auf die (wohl nicht immer zugänglichen) Farbstofftabellenwerke begnügen. Anschließend folgt (ebenfalls Tabelle) eine Zusammenstellung der künstlich hergestellten und der natürlichen Fasern, in der auch technisch weniger bedeutsame (z. B. Vicara oder Lanital) aufgenommen wurden. Das nächste Kapitel behandelt die Vorbereitung von Fasern und Hilfsstoffen für

den eigentlichen Analysengang. Hier findet man z. B. auch angegeben, wie Peroxyde aus Äther zu entfernen sind; vielleicht geht der Verfasser hier in der an sich sehr lobenswerten Gründlichkeit etwas zu weit.

Nachdem der Leser auf diese Weise sein Handwerkszeug sachgemäß kennengelernt hat, beginnt die Einweisung in die Analyse selbst, Kapitel *U* = Unterscheidung von Faserstoffen. Zunächst Bearbeitung reiner Fasern, dann Trennung von Fasergemischen. Die Abschnitte: Prüfung auf Faser-Begleitstoffe und Faserschädigung machen den Schluß. Reichliche Angaben über Buchliteratur, ein Verzeichnis solcher Autoren, deren Namen zur Kennzeichnung von Reaktionen und Verfahren dienen, sowie ein sehr ausführliches Register.

Das Buch ist durchweg gründlich und sachlich, die Darstellungsart knapp, aber vollständig. Wer sich in das Gebiet einarbeiten oder überhaupt darin arbeiten möchte, wird an ihm eine große Hilfe haben. *E. Pfeil* (Marburg/Lahn)

From Theory to Practice in Soil Mechanics. Collected Papers of *K. Terzaghi*-Winchester (Von der Theorie zur Praxis in der Bodenmechanik. Gesammelte Schriften von *K. Terzaghi*-Winchester). Mit Beiträgen von *L. Bjerrum, A. Casagrande, R. B. Peck* und *A. W. Skempton*. VIII, 425 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und 1 Tabelle (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 12.—.

Das Buch ist eine Würdigung der Pionierleistungen, die *Terzaghi* auf dem Gebiete der Bodenmechanik vollbracht hat. Wer, wie der Berichter, die von *Terzaghi* eingeleitete Entwicklung der Bodenmechanik als fundamentale Hilfswissenschaft des Ingenieurwesens verfolgen konnte, findet in dem Buche Auszüge aus den ihm bekannten grundlegenden Arbeiten, mit denen die Bodenmechanik im heutigen Sinne ihren Anfang nahm, und aus neueren Arbeiten, ohne die der heutige Stand nicht erreicht worden wäre.

Der Fachingenieur kann den Verfassern besonders dafür dankbar sein, daß sie auch einige Beispiele der weltweiten Tätigkeit an bekannten Ingenieurbauten in ausführlicher Weise bringen. Zeigen diese Beispiele doch, wie ein Problem anzufassen ist und wie die Vielseitigkeit der Fragestellungen unter Einsatz der Grundlagen bewältigt werden kann und zu weiteren neuen Erkenntnissen führt. Für den Kolloid-Chemiker fachlich von Interesse dürften vor allem die Beiträge sein, die sich mit der ingenieurtechnischen Behandlung der Fragen des Verhaltens von Tonböden befassen.

Die beigegebene Bibliographie erwähnt 256 in der Literatur zugängliche Arbeiten. Alle engeren Fachkollegen werden es besonders begrüßen, daß trotz der umfangreichen Erwähnung der fachlichen Leistungen die Würdigung als Persönlichkeit nicht zu kurz gekommen ist. Dieses war mit Recht für die Verfasser ein besonderes Anliegen als Ausdruck der Verehrung und Dankbarkeit, die sie als seine früheren Schüler und heute selbst hochangesehene Fachleute dem Menschen *Terzaghi* entgegenbringen. Sie haben damit aber auch der Geschichte der Technik einen großen Dienst erwiesen, weil sie zeigen, daß Großleistungen des Geistes, mit menschlicher Bescheidenheit gepaart, den großen Ingenieur kennzeichnen. Sie haben mit dem Buch, besonders seiner großen Anzahl von Schülern in aller Welt, ein wertvolles Geschenk gemacht.

Auch für den Bauingenieur-Nachwuchs wird es als Ergänzung seines Studiums ein sehr wertvolles Buch sein, weil es ihm den Zugang zu den Quellen hervorragender wissenschaftlicher Arbeiten verschafft und ein Ingenieurleben beschreibt, das als Vorbild dienen kann.

Es sei mir im Rahmen der Buchbesprechung vergönnt, dem heute noch beruflich tätigen 78jährigen Altmeister der Erdbaumechanik für die künftigen Jahre seines Lebens alles Gute zu wünschen.

A. Streck (Hannover)

Der Porenraum der Sedimente. Von *W. von Engelhardt*-Tübingen (Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, Band 2). VIII, 207 Seiten mit 83 Abbildungen und 39 Tabellen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Springer-Verlag). Preis: kart. DM 48,—.

Bei strenger Ausrichtung, dem Titel entsprechend, folgt die Gliederung des vorliegenden, ausgezeichneten Buches physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten. Damit füllt die Zusammenstellung der Eigenschaften des Porenraumes der Sedimente eine Lücke im mineralogisch-petrographischen Schrifttum aus, die auch die Kolloidchemie aufs engste berührt; denn das Verhalten poröser Körper ist eine kolloidchemische Angelegenheit. Das Buch umfaßt 4 Hauptabschnitte: I. Die Porosität (Begriff, Messung und Allgemeines über die sandigen, tonigen und carbonatischen Sedimente); II. Die Fließvorgänge im Porenraum (*Darcy*-Gleichung, homogene und heterogene Fließvorgänge und deren Gleichgewichte, Permeabilität); III. Die Diffusion im Porenraum (Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten); IV. Der Inhalt des Porenraumes (Salzlösungen, Erdöl und Erdgas). Literatur-, Namen- und Sachregister schließen sich an. – Es liegt in der Natur der Sache, daß die besprochenen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten weiterreichende Bedeutung haben als nur in petrographischer Hinsicht. Den Sedimenten an die Seite zu stellen sind die zahlreichen porösen technischen Produkte, insbesondere die der silicatischen und der Baustoffindustrie. Den diagenetischen Veränderungen des Porenraumes entsprechen fast genau die Porositätsveränderungen beim zunehmenden Brennen, den Fließvorgängen die Feuchtigkeitswanderungen und Diffusionen in der Mauer. Das sind Dinge, die bei den heutigen neuartigen Bauweisen und Baustoffen aufs höchste interessieren müssen, deren zusammenfassende Darstellung aber leider fehlt. Aus diesem Grunde ist es verdienstvoll, wenigstens von der Seite der Petrographie eine klare und leicht verständliche Zusammenfassung zu lesen. Leider ist der Abschnitt I etwas zu knapp geraten; denn die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Porenraumes, der Porengrößenverteilung, der Gas- und Wasserdurchlässigkeit, deren man sich z. B. bei feuerfesten Baustoffen bedient, gelten mit Sicherheit auch für diagenetisch veränderte Sedimente. Bezüglich der *Darcy*-Gleichung sei erwähnt, daß laut anderen Publikationen der Autor dieser Gleichung (S. 59) *H. P. G. d'Arcy* heißt, und nur die Maßeinheit „Darcy" genannt wird. – Das Buch spricht, obgleich für Mineralogen und Petrographen geschrieben, vor allem also auch die Interessenten der Baustoffphysik und -chemie – vielleicht auch manchen Architekten – an, weil es den theoretischen Grundlagen des Atmungs- und Diffusionsverhaltens der Baustoffe sehr nahe kommt. Ihnen sei es deshalb besonders empfohlen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors (Die Oberflächenchemie der Metalle und Halbleiter). Vorträge eines Symposiums unter den Auspizien des Office of Naval Research und der Electrochemical Society, Columbus/Ohio 1959. Herausgegeben von *H. C. Gatos*-Cambridge/Mass. Unter Mitwirkung von *J. W. Faust* jr. und *W. J. Lafleur*. XI, 526 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 12.50.

Wenn ein Gebiet sich in so rascher Entwicklung befindet wie die Chemie (und Physik) der Oberflächen, so kann man nicht erwarten, daß darüber bereits eine abgeschlossene Monographie existiert. In Buchform erscheinende Tagungsberichte bilden in solchen Fällen einen willkommenen Ersatz. Sie zeigen dem Fachmann, welche Teilprobleme zur Zeit besonders aktuell sind. Wer sich neu in ein Gebiet einarbeiten will, wird von derartigen gesammelten Vorträgen nur sehr bedingt Nutzen haben, weil die Überschau und die kritische Sichtung fehlt, die ein einzelner Verfasser seiner Monographie mitgibt (wenn sie gut ist!). Wer dagegen bereits selbst einen gewissen Überblick besitzt, erhält die neuesten Forschungsergebnisse unmittelbar von denen dargeboten, die sie erarbeitet haben bzw. dabei beteiligt waren.

Die allgemein skizzierten Stärken und Schwächen solcher Vortragssammlungen teilt das vorliegende Buch, das nach einführenden Bemerkungen von *H. C. Gatos* 22 Einzelbeiträge von insgesamt 24 Verfassern enthält. Sie werden in fünf Gruppen unterteilt: Oberflächenchemie und -physik, Störstellen und Oberflächenverhalten, Elektronenverhalten von Metallen und Halbleitern, Oberflächenreaktionen in flüssigen Medien, Oberflächenreaktionen in gasförmigen Medien.

Wenn man auch bei Oberflächenproblemen keine deutliche Scheidung zwischen Chemie und Physik treffen kann, so kann doch gesagt werden, daß die ersten beiden Gruppen mehr die physikalische, die letzten drei mehr die chemische Seite der Probleme betonen. Innerhalb der Gruppen hat der Herausgeber die Beiträge offenbar so angeordnet, daß zu Anfang mehr einführende Überblicke gegeben und danach spezielle Teilprobleme behandelt werden.

Es verdient lobend hervorgehoben zu werden, daß einige Verfasser sehr ausführliche Literaturverzeichnisse geben. Diese Beiträge sind als Leitfaden für ein weitergehendes Studium besonders geeignet. *H. A. Müser* (Frankfurt a. M.)

The Hydrogen Bond (Die Wasserstoffbrückenbindung). Von *G. C. Pimentel*-Berkeley und *A. L. McClellan*-Richmond. XI, 475 Seiten mit zahlreichen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, Reinhold Publishing Corporation). Preis: geb. $ 11.40.

Auch wenn man berücksichtigt, daß das Gesamtgebiet der Wasserstoffbrückenbindung wegen des bedeutenden Zuwachses an Kenntnissen nur noch in Form einer Monographie behandelt werden kann, ist man überrascht, in diesem Buche ein Literaturregister mit über 2200 einschlägigen Zitaten zu finden. Dieses Register allein, das die Literatur bis 1956 vollständig erfaßt, stellt schon einen großen Wert dar.

Aus weit verstreuten Quellen zusammengefaßt ist das heute bekannte Material über Wasserstoffbrücken in zwölf Kapiteln in übersichtlicher Anordnung verarbeitet, wobei das Hauptgewicht auf die Behandlung physikalischer und chemischer Grundtatsachen des Gebietes und auf die kritische Diskussion der gegenwärtigen Theorien der Wasserstoffbrückenbindung gelegt worden ist.

Mehrere Kapitel befassen sich deshalb mit Gegenständen wie Nachweismethoden für Wasserstoffbrücken, mit ihren Existenzbedingungen, ihren thermodynamischen Eigenschaften, mit Atomabständen und Bindungswinkeln verschiedener H-Brücken-Typen. Der Kristallzustand wird dabei besonders berücksichtigt.

Mit Ausführlichkeit ist die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindung für die bekannten Strukturmodelle der Proteinchemie behandelt.

Außer diesem Gebiet ist vom Standpunkte der Kolloidchemie das Aufzeigen der Rolle zu beachten, die Wasserstoffbrücken beim Ablaufen einer Reihe wichtiger Prozesse der chemischen Praxis und bei der Eigenschaftsausbildung technischer Erzeugnisse spielen. Es kommen beispielsweise zur Sprache: Beschaffenheit von Kohleoberflächen, Adsorption, Chromatographie, Schmiermittel, Eiweißdenaturierung, molekulare Struktur von Fasern, Eigenschaften von Textilien, Gerbprozesse, Färberei, Leime, Papierfertigung und Verarbeitung.

In das Buch sind viele Tabellen und graphische Darstellungen über häufiger gemessene Daten wie Wärmetönungen, Bandenverschiebungen und Atomabstände aufgenommen, die die Urteilsbildung über das Gewicht der einzelnen Publikationen erleichtern.

Das Buch ist mit einer sehr genauen Kenntnis des Gegenstandes geschrieben, und es wird unzweifelhaft die Rolle des unumgänglichen Ratgebers für jeden spielen, der sich mit der Wasserstoffbrückenbindung befaßt.

H. Hoyer (Leverkusen)

Partition of Cell Particles and Macromolecules. Distribution and Fractionation of Cells, Viruses, Microsomes, Proteins, Nucleic Acids, and Antigen-Antibody Complexes in Aqueous Two-phase Systems (Verteilung von Zellpartikeln und Makromolekülen. Verteilung und Fraktionierung von Zellen, Viren, Mikrosomen, Proteinen, Nucleinsäuren und Antigen-Antikörper-Komplexen in wäßrigen zweiphasigen polymeren Systemen). Von *P. Å. Albertsson*-Uppsala. 231 Seiten mit 117 Abbildungen und 71 Tabellen (Stockholm-Göteborg-Uppsala-New York 1960, Almqvist & Wiksel und John Wiley & Sons). Preis: geb. skr 35.—.

Ein überreiches Versuchsmaterial, welches dem Leser hier in der als Dissertation vorgelegten Monographie ausführlich mit vielen Tabellen, Kurven und Phasendiagrammen dargeboten wird, wendet sich ganz speziell an Kolloidiker. Am Ausgang standen unter *A. Tiselius* in Uppsala begonnene, jüngst publizierte Versuche zur Erarbeitung von Trennungsverfahren zur Analyse biologischer Systeme mit Substanzen von hohem Mol.-Gew. Die benutzten Phasensysteme wurden durch Mischen wäßriger Lösungen zweier verschiedener Polymeren (nicht-ionischer Natur und Polyelektrolyte) erhalten und in zahlreichen Phasendiagrammen studiert. Diesen Versuchen im zweiten Kapitel folgt im dritten die qualitativ in vollem Einklang damit stehende kurze Fassung der Theorie, welche nacheinander die Beherrschung der Teilchenverteilung durch *Brown*sche Bewegung und Zwischenphasenkräfte und die Einflüsse der Schwerkraft, von Schüttelungen und der Ladung, ausgedrückt im *Donnan*-Effekt, untersucht. Weitere Versuche werden in Kapitel 4 beschrieben, wobei auch die Distanz der Phasen vom kritischen Punkt und wie in *Brønstedts* Formel im *Bodenstein*-Festbande 1931

Berücksichtigung finden. Entsprechend dem *Nernst*schen Gesetze wird der Partikelkoeffizient unabhängig von der Proteinkonzentration und der Gegenwart weiterer Proteine gefunden und in Kapitel 5 die beträchtliche Fraktionierung von Proteingemischen durch Gegenstromverteilung in einem System des Dextran und Polyäthylenglykol mit passendem Salzgehalt gezeigt. Ein 6. Kapitel befaßt sich mit Nucleinsäureteilchen, während das 7. die Anwendung von Phasensystemen zur Konzentrierung von Viren durch Zusatz von Polymeren in bestimmtem Verhältnis bis auf das 10^4-fache ergibt. Proteine und Zellfragmente verteilen sich anders, so daß zugleich eine Reinigung der Viren damit verbunden ist. Den getesteten Viren schließen sich Bakteriophagen engstens an. Das letzte (8.) Kapitel befaßt sich mit Antigen-Antikörpergemischen in biphasischen Systemen und der Steigerung der Empfindlichkeit immunologischer Reaktionsmessungen bei Antigenüberschuß. Trotz ihrer Einfachheit dürfte die Methode noch viele Möglichkeiten eröffnen, auch wenn sie vorerst noch nicht bei allen Anwendungsweisen voll wird interpretiert werden können. Für einschlägige Forschungen aber ist das in der Monographie verarbeitete Material, dessen vielschichtigen Inhalt auch der lange Untertitel erkennen läßt, völlig unentbehrlich. Fast erübrigt es sich, noch viel über die vorzügliche Ausstattung des Buches hinzuzufügen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Lipide Metabolism (Fettstoffwechsel). Herausgegeben von *K. Bloch*-Cambridge/Mass. XIII, 411 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (New York 1960, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 10.50

Das von *Bloch*, dem derzeit wohl besten Kenner des Fettstoffwechsels, herausgegebene Buch beschäftigt sich hauptsächlich mit den Synthese-Um- und Abbau-Wegen der Fette im lebenden Organismus und in Systemen mit gereinigten Enzymen. Es ist vom Verf. als Ergänzung zu *Hanahans* "Lipid Chemistry" gedacht. Die umfassende Beleuchtung des Fettstoffwechsels in den einzelnen Kapiteln macht das Buch aber zu einer sehr modernen Darstellung der Biochemie der Fette überhaupt. In den einzelnen Kapiteln besprechen *Green* und *Wakil* die Enzymmechanismen für die Oxydation und Synthese der Fettsäuren, *Mead* den Stoffwechsel der ungesättigten Fettsäuren, *Rossitter* und *Strickland* den Stoffwechsel und die Funktion der Phosphatide, *Borgström* den Stoffwechsel der Glyceride, *Kates* die Lipolytischen Enzyme, *Langdon* die hormonale Regulation des Fettstoffwechsels, *Bergstrom* und Mitarb. die Bildung und den Stoffwechsel der Gallensäuren, *Asselineau* und *Lederer* die Chemie und den Stoffwechsel bakterieller Lipide. Der Ref. möchte besonders auf die kurze, aber meisterhafte Darstellung der biologischen Fettsäuren-Synthese von *Green* und *Wakil* hinweisen, ferner auf die besonders aktuellen Übersichten über die Funktion und das Schicksal der Phosphatide, die ausführliche Darstellung der lipolytischen Enzyme sowie die Zusammenfassung moderner Erkenntnisse über die Rolle und den Stoffwechsel bakterieller Lipide. Die Literatur ist (ohne Titel) bis ins Jahr 1960 hinein berücksichtigt, in den von Amerikanern geschriebenen Kapiteln allerdings fast nur aus dem angelsächsischen Bereich. *R. Groß* (Marburg/L.)

ASTM Standards. 1959 Supplement, Part 8: Paint, Naval Stores, Aromatic Hydrocarbons, Gaseous Fuels, Engine Antifreezes (Ergänzungsband 1959 zu den ASTM Standards einschließlich versuchsweise eingeführte Normen, Teil 8: Anstrichmittel, Harzprodukte, aromatische Kohlenwasserstoffe, gasförmige Brennstoffe und Gefrierschutzmittel). X, 235 Seiten mit einigen Abbildungen und Tabellen (Philadelphia 1959, American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 4.—.

Dieser Ergänzungsband 1959 umfaßt die seit dem Erscheinen des ASTM-Buches für das Jahr 1958 nachgeprüften und versuchsweise eingeführten Normen auf den in dem Titel angegebenen Sachgebieten.

Gegenüber dem ASTM-Buch 1958 sind manche Normen durch neue ersetzt worden. Die Veränderungen werden durch gelbe Zettelchen bezeichnet, welche in die Ausgaben von 1958 eingeklebt werden sollen.

In dem Gesamtinhalt überwiegt der Teil über Anstrichmittel; er umfaßt 152 Seiten und enthält die Prüfung von Pigmenten (Basisches Bleisilicochromat, Strontiumchromat, Aluminiumpulver, Pasten), Trocknenden Ölen und Fettsäuren, Lösungsmitteln, Schellack, Firnissen, Harzen und die allgemeine Prüfung von Anstrichfarben (wie z. B. chemische Analyse von weißen Leinölfarben, Wasserdampfdurchlässigkeit von Anstrichfilmen).

Unter dem Stichwort „Harzprodukte" sind 2 Standards für die Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl von Kolophonium angegeben.

Am Schluß des Buches kommen noch Norm-Vorschriften über Thermometer, Aräometer und andere Laboratoriumsgeräte.

Rein sachlich gesehen stellen solche Normen das wohlerwogene Endergebnis einer Gemeinschaftsarbeit von vielen Fachleuten dar. Die Handhabung der Prüfmethoden ist ausführlich beschrieben, so daß diese Normen für jeden Prüfer aus dem betreffenden Sachgebiet unentbehrlich sind.

R. Haug (Stuttgart)

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Allen, G., G. Gee u. *G. J. Wilson* (Dept. of Chem., Univ., Manchester, Großbritannien). **Zwischenmolekulare Kräfte und Kettenflexibilität in Polymeren. 1. Mitt.: Innerer Druck und Dichte der Kohäsionsenergie einfacher Flüssigkeiten.** (Polymer 1, 456–466, 1960.)

Für eine große Anzahl von Flüssigkeiten wurden der innere Druck und die Dichte der Kohäsionsenergie aus Literaturdaten berechnet. Während für Kohlenwasserstoffe umfangreiche und vergleichbare Daten vorliegen, ist die verfügbare Information über polare Verbindungen nur lückenhaft und von geringer Genauigkeit. Einige allgemeine Schlüsse über die Abhängigkeit von innerem Druck und der Dichte der Kohäsionsenergie von der

chemischen Struktur werden gezogen, jedoch wurde eine quantitative Analyse versucht. Die Daten für die normalen Alkane werden extrapoliert und daraus Werte für ein hypothetisches „amorphes" Polymethylen bei 20° ermittelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Butler, W. L. u. *K. H. Norris* (Biolog. Sci. Branch., Agricult. Marketing Serv., U.S. Dept. of Agricult., Beltsville, Md., USA). **Die Spektrophotometrie von dichtem lichtstreuendem Material.** (Arch. Biochem. Biophys. **87**, 31–40, 1960.)

Beschrieben wird die Spektrophotometrie von dichten lichtstreuenden Proben mittels eines Einstrahl-Registrier-Spektrophotometers. Der optische Weg des Lichtes, das eine lichtstreuende Probe durchstrahlt, kann ein Vielfaches der Dicke der Probe sein. Durch Zusatz von $CaCO_3$ zu reduzierten Lösungen von Cytochrom C konnte die Intensität der Absorptionsbande auf das 70fache gesteigert werden, was eine Folge des 70fachen optischen Weges ist. Eine ähnliche Intensitätssteigerung über das Zehnfache wurde in Apfelgewebe nachgewiesen. Das photoreversible Pigment, das so viele Entwicklungsreaktionen von Pflanzen steuert, ließ sich ebenfalls spektrophotometrisch nachweisen. Die Spektren von trockener Hefe wie auch von dichten Hefesuspensionen sind wiedergegeben. Zusätzlich zum typischen Cytochrom-Komplement ließ sich eine Cyanid-empfindliche Absorptionsbande bei 640 mμ nachweisen. Die Spektren von unverletzten Bohnenkeimlingen zeigen trocken und sucht deutliche Änderungen im zeitlichen Verlauf, die im Zusammenhang mit dem Keimungsprozeß stehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T. (Physical Res. Labor., The Dow Chemical Co., Midland, Mich., USA). **Die Viskosität konzentrierter Lösungen von Polymeren.** (J. Polymer Sci. **46**, 383–393, 1960.)

Die früher durch eine Erweiterung der *Goodeve*schen Impulstheorie der Viskosität abgeleitete allgemeine Gleichung für die Pseudoplastizität wird durch eine Betrachtung der Geschwindigkeit der Energieableitung in einer Lösung unter Scherung speziell für Polymerlösungen abgeleitet. Ihre allgemeine Anwendung auf Polymerlösungen wird diskutiert, besonders im Hinblick auf die Tatsache, daß sie im Gegensatz zu anderen Theorien die lineare Beziehung zwischen Fluidität und Schubspannung bei sehr geringen Schubspannungen zu erklären vermag, was häufig beobachtet wird, wie auch die von anderen Theorien gefolgerte Abhängigkeit vom Quadrat der Schubspannung. Die Anwendung auf Meßwerte an wäßrigen Methylcellulose-Lösungen bei geringen Schergeschwindigkeiten wird beschrieben. Das Auftreten von Strukturviskosität bei mehr oder weniger hohen Konzentrationen wird durch einen bestimmten Typus eines mechanischen Ineinandergreifens erklärt, der in verdünnten Lösungen nicht auftritt. Die mittlere Bindungsenergie einer wirksamen Molekelverschlingung wurde zu etwa 7 kT-Einheiten bestimmt und erwies sich als konzentrationsunabhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten der scherungsinduzierten Bindungsbildung und -spaltung schienen unabhängig von der Konzentration zu sein. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bei Abwesenheit von Scherung dagegen schienen mit der steigenden Konzentration abzunehmen, was wahrscheinlich auf eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend den Theorien von *Smoluchowski* und *Kramers* zurückzuführen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. u. *R.-J. Roe* (Arthur D, Little Res. Inst., Inveresk Midlothian, Großbritannien). **Oberflächenchemischer Mechanismus der heterogenen Polymerisation und Ableitung der Molekulargewichtsverteilung von Tung u. Wesslau.** (Polymer **2**, 41–59, 1961.)

Da die Katalysatoren von *Ziegler* u. *Phillyps* Polymeren mit charakteristischen breiten Molekulargewichtsverteilungen erzeugen, kann irgendein allgemeiner Mechanismus für die heterogene Katalyse der Polymerisation existieren. *Presler* vermutete unabhängig, daß dieser Mechanismus von der Steuerung des Abbruchschrittes durch Desorption des wachsenden Kettenendes von der Katalysatoroberfläche herrührt. Bei dem diskutierten Modellmechanismus wird nun die Konfiguration eines statistischen Knäuels für das Polymer an der Oberfläche (entsprechend der Behandlung von *Simha* über die Sorptionsgleichgewichte) als wahrscheinlicher angenommen als eine lineare Konfiguration (entsprechend der Behandlung von *Longuet-Higgins*). Für die Berechnung des Abbruchschrittes betrachtet das diskutierte Modell die reversible Sorption des wachsenden Kettenendes und der individuellen Kettensegmente, wie auch die Diffusionsgeschwindigkeit der gesamten Polymerkette von der Oberfläche. Es wird eine Abbruchgeschwindigkeitskonstante bestimmt, die abhängig ist von der Kettenlänge x, wie folgt:

$$K_t = B/[x^{1/2}(x^{1/2} + A)].$$

Die Anwendung der Methode von *Herrington* u. *Robertson* über den stationären Zustand führt auf eine Molekulargewichtsverteilungs-Funktion, die die experimentellen Daten gut erfüllt, die durch 2 verschiedene empirische Verteilungsfunktionen ermittelt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ham, G. E. (Spencer Chemical Co., Kansas City, Mo., USA). **Idealisierte spiralförmige, stereospezifische Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **46**, 475–479, 1960.)

Beschreibung eines Mechanismus, der die bei gewissen Polymerisationen beobachteten stereospezifischen Effekte auf spiralförmige, stereospezifische Polymerisation zurückführt. Als Steuerungsfaktor bei solchen Polymerisationen wird das Minimum an potentieller Energie betrachtet, das für die spiralförmige Addition eines Monomer an eine wachsende Kette charakteristisch ist. Es wird angenommen, daß zwei Kombinationen, nämlich — $m_d m_d m_d$ — und — $m_l m_l m_l$ — von acht statistisch möglichen Kombinationen dreier Einheiten von 2 Isomeren einer fortlaufenden spiralförmigen Polymerisation fähig sind, während die übrigen dazu nicht in der Lage sind, und es wegen der für eine ataktische Kette charakteristischen Unordnung unwahrscheinlich ist, daß sie zur Ausbildung kommen. Auf der Basis dieser Voraussetzung einer idealisierten spiralförmigen Polymerisation lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen über den Einfluß des Verhältnisses der isotaktischen zur ataktischen Struktur auf das Molekulargewicht jedes einzelnen Anteils, und über den Grad der Isotaktizität des „isotaktischen" Polymers ziehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirai, N. u. *H. Eyring* (Dept. of Chem., Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh., USA). **Volumenviskosität polymerer Systeme.** (J. Polymer Sci. **37**, 51–70, 1959.)

Da sich der amorphe Zustand einer hochpolymeren Substanz als eine Form des flüssigen oder Glaszustandes auffassen läßt, wurde die für den flüssigen Zustand entwickelte Viskositätstheorie auf amorphe hochpolymere Systeme angewandt. Die isotherme Volumenkontraktion, die Abhängigkeit von der Scherviskosität sowie die fiktive Temperatur hochpolymerer Substanzen lassen sich zur Volumen-Viskosität in Beziehung setzen und durch diese Theorie erklären. Es werden einfache Ausdrücke für Kompressibilität, Massenmodul, Schermodul, thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Wärmekapazität angegeben. Diese Größen werden für die Diskussion der Viskosität benötigt. Die Leistungsfähigkeit der Theorie wird an experimentellen Werten für Kautschuk, Polystyrol, Polyisobutylen und Polyester getestet. Für die Berechnung der scheinbaren Aktivierungswärme aus der fiktiven Temperatur dienen Borosilicatglas und Polyvinylacetat als Beispiele.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Longuet-Higgins, H. C. (Dept. of Chem., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Eindimensionale Mehrkomponentengemische.** (Mol. Physics **1**, 83 bis 90, 1958.)

Es wird gezeigt, daß ein eindimensionales Flüssigkeitsgemisch aus einer beliebigen Anzahl von Komponenten unter der Voraussetzung, daß nur Wechselwirkungen der Energie $u_{ij}(r)$ zwischen unmittelbaren Nachbarn der Arten i und j vom Abstand r auftreten, sich durch folgende implizite thermodynamische Zustandsgleichung beschreiben läßt:

$$\Delta(\lambda_A, \lambda_B, \ldots; T, P) \equiv |\lambda_i \lambda_{ij} - \delta_{ij}| = 0\,,$$

worin λ_i die absolute Aktivität der Art i (geteilt durch einen kinetischen Faktor) ist und $\eta_{ij}(T, P) = \int_0^\infty \exp[-\{u_{ij}(r) + Pr\}/kT]\,dr$. Die Konzentration der Art i ist folglich gegeben durch $-\lambda_i(\partial\Delta/\partial\lambda_i)/kT(\partial\Delta/\partial P)$. Eine eindimensionale Lösung ist dann und nur dann ideal, wenn die Matrix $|\eta_{ij}|$ von der 1. Ordnung ist. Der Überschuß an freier Energie beträgt für eine annähernd ideale Lösung: $(\Delta^* G)_{T,P} = \sum_{\lambda<j}\sum x_i x_j (G_{ij} + G_{ji} - G_{ii} - G_{jj})$, worin $G_{ij}(T, P)$ die molare freie Energie nach *Gibbs* für die Konfiguration einer „hybriden" Art mit dem chemischen Wechselwirkungspotential $\mu_{ij}(r)$ ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lundenberg, J. L., M. Y. Hellman u. *H. L. Frisch* (Bell Telephone Labors., Murray Hill, N. J., USA). **Untersuchung der Polydispersität von Polymeren durch Viskosimetrie.** (J. Polymer Sci. **46**, 3–17, 1960.)

Ein viskosimetrischer Polydispersitätsindex läßt sich aus dem um 1 verminderten Quotienten des viskosimetrischen Molekulargewichtsmittelwerts eines Polymers in einem relativ guten Lösungsmittel durch denjenigen Wert in einem relativ schlechten Lösungsmittel ermitteln. Dieser Index wurde durch Messung der Viskosität eines polydispersen Polystyrols und eines polydispersen Methylmethacrylats in verdünnter Lösung in einer Reihe von Lösungsmitteln und durch Berechnung des Viskositätsmittelwerts des Molekulargewichts unter Verwendung der Gleichung von *Mark-Staudinger-Houwink* gebildet und auf seine Brauchbarkeit untersucht. Die so ermittelten Werte wurden mit den *Schulz*-Parametern (Verhältnis von Gewichtsmittelwert zu Zahlenmittelwert des Molekulargewichts — 1), die aus osmotischem Druck und Lichtstreuung bestimmt wurden, verglichen. Es zeigte sich, daß die viskosimetrischen Polydispersitätsindices empfindlicher gegenüber der Polydispersität sind, als zu erwarten ist, wenn die Unterschiede im Exponenten des Molekulargewichts in den verschiedenen Molekulargewichtssummierungen berücksichtigt werden. Die viskosimetrischen Polydispersitätsindices wurden auch für andere Polymeren geprüft unter Einschluß eines ziemlich monodispersen Polystyrols. Aus diesen Messungen wird geschlossen, daß der viskosimetrische Polydispersitätsindex wertvoll ist zur Charakterisierung der Polydispersität von polydispersen linearen Polymeren und von rohen Fraktionen. Der Polydispersitätsindexgewichtsmittelwert–Viskositätsmittelwert ist empfindlicher als der viskosimetrische Polydispersitätsindex und läßt sich zur Charakterisierung von relativ monodispersen linearen Polymeren verwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maron, S. H., M.-M. Wang u. *N. Nakajima* (Dept. of Chem. and Chem. Engng., Case Inst. of Technol., Cleveland, O., USA). **Theorie über das thermodynamische Verhalten von Nichtelektrolyt-Lösungen. 4. Mitt.: Anwendung auf niedrigmolekulare Systeme.** (J. Polymer Sci. **46**, 333–353, 1960.)

Es wurde untersucht, inwieweit die Theorie von *Maron* über das thermodynamische Verhalten von Nichtelektrolyt-Lösungen auf Systeme mit niedrigmolekularen Substanzen wie auch noch auf Polymere anwendbar ist. In diesem Zusammenhang wurden 3 Systeme von unterschiedlichem Komplexitätsgrad untersucht, nämlich: (1) Tetrachlorkohlenstoff/Cyclohexan, (2) Aceton/Chloroform und (3) Wasser/Äthanol. Das erste dieser Systeme liefert einen kleinen positiven Wechselwirkungsparameter μ, der ziemlich unabhängig vom Volumenbruch v_2 ist, aber der mit der Temperatur T abnimmt. Auf der anderen Seite ergibt das System Aceton/Chloroform μ-Werte, die groß sind, negativ, und stark von T und v_2 abhängen. In ähnlicher Weise ergibt das System Wasser/Äthanol μ-Werte, die sowohl mit v_2 wie auch mit T variieren, jedoch sind sie in diesem Falle groß und positiv. Die für die μ-Werte aus dem funktionellen Zusammenhang zwischen T und v_2 abgeleiteten Beziehungen geben die für diese Systeme vorhandenen thermodynamischen Daten ziemlich gut wieder. Die physikalische Bedeutung der beobachteten Wechselwirkungsparameter wird gleichfalls diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marschalkó, B. u. *J. Barna* (—). **Über das Viskositätstemperatur-Verhalten von Flüssigkeiten und dessen Funktionen.** (Acta Techn. Acad. Sci. Hung. **19**, 85–104, 1957).

An Literaturwerten über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η der Flüssigkeiten Wasser, *n*-Octan, 1.2-Dekalyloctan, 6.7-Di-n-hexyl-1:2:3:4-tetrahydronaphthalin, 4:2-Naphthyldecan, Benzol, Anilin, Motorenschmieröl und Isobuttersäure wurde die Leistungsfähigkeit der bekannten theoretischen Beziehungen von *Vogel, Lederer, Waterman* u. *De Guzmán-Drucker* mit einer

n den Verfassern vorgeschlagenen Beziehung $\eta = C + BT + A/(T - T_\infty)$, die vier Konstanten enthält, verglichen. Es ließ sich zeigen, daß die ittels der letztgenannten Beziehung berechneten erte die Meßwerte besser und in einem größeren mperaturintervall erreichen als bei Verwendung r von den übrigen Autoren angegebenen Gleiungen. Die Vor- und Nachteile dieser Beziehunn werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Matsumoto, M. u. *Y. Ohyanagi* (Res. Labor., urashiki Region Comp., Ltd., Kurashiki, Okaama, Japan). **Beziehung zwischen Viskosität und olekulargewicht für Polyvinylacetat.** (J. Polymer i. **46**, 441–454, 1960.)

Die Beziehung zwischen der Grenzviskositätahl und dem Molekulargewicht von Polyvinyletat wurde ermittelt und mit den Ergebnissen derer Autoren verglichen. Es wurden dabei Polynylacetatproben verwendet, die bei kleinem Umtz erhalten worden waren. Die Gewichtsmittelerte der Molekulargewichte wurden durch Lichtreuung bestimmt, die Zahlenmittelwerte durch ndgruppenbestimmung und durch osmotische essungen. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß as Verhältnis zwischen dem Gewichtsmittelwert nd dem Zahlenmittelwert bei Polyvinylacetat ist, wie die Theorie erwarten läßt. Folgende Beehungen wurden erhalten: $[\eta] = 1{,}02 \cdot 10^{-2} M_w^{0{,}72}$ n Aceton); $[\eta] = 1{,}07 \cdot 10^{-2} M_w^{0{,}71}$ (in Methylthylketon); $[\eta] = 3{,}14 \cdot 10^{-2} M_w^{0{,}6}$ (in Methanol); $[\eta] = 9{,}20 \cdot 10^{-2} M_w^{0{,}5}$ (in einem Θ-Lösungsmittel, obei $[\eta]$ in ml je g ausgedrückt wird und eine ischung aus Methylisopropylketon (72,7 Vol.-%) nd n-Heptan (27,3 Vol.-%) als Θ-Lösungsmittel iente. Aus diesen Beziehungen wurden solche für omogene Fraktionen abgeleitet. Die Beziehung in ceton $[\eta] = 1{,}08 \cdot 10^{-2} M_w^{0{,}72}$ wurde mit Literaturangaben verglichen, nachdem letztere für homogene Fraktionen in Aceton bei 30° umgerechnet orden waren. Es ergab sich gute Übereinstimmung. Die Mittelwerte der Quadrate aus den Gyrationsradien $\langle \overline{s^2} \rangle$ und die 2. Virialkoeffizienten des olyvinylchlorids wurden ebenfalls in Aceton und Methyläthylketon bestimmt und die Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyake, A. u. *R. Chûjô* (Dept. of Physics, Fac. f Liberal Arts and Sci., Shizuoka Univ., Shizuoka, apan). **Lokale Regelmäßigkeit von Kettenverbinungen. 1. Mitt.** (J. Polymer Sci. **46**, 163–168, 960.)

Die Regelmäßigkeit im lokalen Bau einer kettenörmigen Verbindung, die aus N aneinandergereihen Elementen zusammengesetzt ist, von denen edes in zwei Zuständen, der L- und der H-Konfiguation, vorkommen kann, wird mittels statistischechanischer Berechnungen untersucht. Durch inführung einer virtuellen Grenzenergie an allen renzen zwischen L-Teilen, die nur aus Elementen it L-Konfiguration bestehen, und H-Teilen (ledigch aus Elementen mit H-Konfiguration) lassen ich Mittelwerte für alle Eigenschaften der Kette aus er logarithmischen Differentiation des größten igenwertes der Übergangsmatrix ableiten. Die ittlere Anzahl der L- und der H-Elemente ist $N_L = NB/(B + 1)$ bzw. $N_H = N(B + 1)$, diejenige von L- oder H-Teilen ist $n = N_L N_H/N$ und ie Anzahl der Elemente je L-Teil und H-Teil ist $\langle l \rangle = N/N_H$ bzw. $\langle h \rangle = N/N_L$, wo $B = \exp\{J/kT\}$, k die *Boltzmann*-Konstante und T die Temperatur ist. Es kann gezeigt werden, daß die gewöhnliche kombinatorische Methode die gleichen Ergebnisse liefert. Die Anwendbarkeit dieser Beziehungen auf die Stereospezifität der Vinylpolymeren wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Miyake, A. (Dept. of Physics, Fac. of Liberal Arts and Sci., Shizuoka Univ., Shizuoka, Japan). **Lokale Regelmäßigkeit von Kettenverbindungen. 2. Mitt.** (J. Polymer Sci. **46**, 169–175, 1960.)

Die Eigenwertsmethode mit Einführung einer virtuellen Grenzenergie, die in der 1. Mitt. untersucht wurde, wird durch Berücksichtigung der Wechselwirkung zweier Nachbarn erweitert. Bei der Diskussion der stereospezifischen Polymerisation einiger Vinylverbindungen wird außer der Energiedifferenz J zwischen einer H- und L-Konfiguration für zwei aufeinanderfolgende L-Konfigurationen eine Energie $-K$ angenommen. Bei der Diskussion der Umwandlung helixstatistischer Knäuel von synthetischen Polypeptidketten wird zwischen dem ersten und vierten Monomeren zu je drei aufeinanderfolgenden L-Konfigurationen die Wasserstoffbindungsenergie $-K$ angenommen, und drei oder mehr als drei aufeinanderfolgende L-Konfigurationen werden als Glieder einer Helixstruktur betrachtet. Es ergibt sich, daß die Umwandlung um so schneller verläuft, je größer der Wert J/K ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Miyake, A. (Dept. of Physics, Fac. of Liberal Arts and Sci., Shizuoka Univ., Shizuoka, Japan). u. *H. Adachi*. **Lokale Regelmäßigkeit von Kettenverbindungen. 3. Mitt.** (J. Polymer Sci. **46**, 177–184, 1960.)

Die Statistik der Kettenkonfiguration von Polymeren wird hier vom Gesichtspunkt der lokalen Regelmäßigkeit aus einer Überprüfung unterzogen. Die Verteilungsfunktion für die Kette, die aus N-Bindungen zusammengesetzt ist, die eine innere Rotation über ein Hinderungspotential ausführen bei Einwirkung einer Dehnungskraft f, wird unter der Voraussetzung einer konstanten Bindungslänge b und eines konstanten Bindungswinkels γ angegeben. Die Mittelwerte für den Abstand der Kettenenden R und die innere Energie werden berechnet. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Newman, S. u. *W. P. Cox* (Monsanto Chem. Co., Springfield, Mass., USA). **Die Glastemperatur von semikristallinen Polymeren.** (J. Polymer Sci. **46**, 29–49, 1960.)

Untersucht wird die Beziehung zwischen der Glasumwandlungstemperatur T_g der amorphen Phase semikristalliner Polymeren zum morphologischen Zustand der Polymeren. Durch dynamischmechanische und thermische Verformungsteste wurde der Einfluß von Stereospezifität, Kristallinität, sowie der Orientierung kristalliner und nichtkristalliner Proben für kristallisierbares Polystyrol nachgewiesen. Diese Ergebnisse und analoge Daten über kristallisierbares Polypropylen werden mit Literaturangaben über andere Polymere verglichen. Untersuchungen an abgeschrecktem, orientiertem Polystyrol mittels thermischer Verformungsteste unter Belastung zeigten, daß die Retraktionskraft und die äußere Last die wesentlichen Faktoren bei der Bestimmung der Glastemperatur mit dieser Testmethode sind. Abgetrennt von den beiden

anderen Faktoren ist der Einfluß des Konfigurationszustandes auf T_g klein. Im Falle von kristallisierbarem Polystyrol wird je nach der Testmethode eine Zunahme von T_g von 5 bis 15° mit der Kristallisation beobachtet. Eine Zunahme von T_g um 15–25°, bezogen auf amorphes Polystyrol, wird für Proben beobachtet, die im gestreckten Zustand getempert sind. Der kombinierte Einfluß von Kristallinität und Orientierung sind wesentlich größer als die Summe der Einzeleffekte. Der Mechanismus wird diskutiert, der für dieses Verhalten verantwortlich ist. Die Breite des Umwandlungsgebietes von orientierten, getemperten Proben hängt offensichtlich von der Lage der Testrichtung zur Strekkungsrichtung ab. Offensichtlich hat die Stereospezifität bei Polystyrol und Polypropylen nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf die Glasumwandlungstemperatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ogata, N. (Res. Dept., Toyo Rayon Co., Ltd., Minato-ku, Nagoya, Japan). **Der Resonanzeffekt der Amidgruppe auf die Polymerisierbarkeit von Lactam-Derivaten. 1. Mitt.: Das Ultrarotspektrum von N-Methyllactamen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 245–248, 1961.)

Mit dem Ziel der Untersuchung der Beziehung zwischen der Polymerisierbarkeit der Lactame und den Frequenzen der Carbonylabsorption der Amidgruppe wurden die Ultrarotspektren einiger N-Methyllactame und Säureamide in Chloroformlösung aufgenommen. Die beobachtete Frequenzerniedrigung der Amid-I-Bande durch N-Methylsubstitution wird auf den steigenden Beitrag der Ionenstruktur zur Resonanz in der Amidgruppe zurückgeführt, sowie auf die geringe Polymerisierbarkeit. Die Infrarotspektren von N-Methyllactamen zeigen Dubletten oder Tripletten im Carbonyl-Bereich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ogata, N. (Res. Dept., Toyo Rayon Co., Ltd., Minato-ku, Nagoya, Japan). **Der Einfluß der Amidgruppe auf die Polymerisierbarkeit von Lactam-Derivaten. 2. Mitt.: Die Basizität der Amidgruppe der Lactame.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 248–254, 1961.)

Die Additionsreaktion von HCl mit einigen cyclischen oder Ketten-Amiden wurde durch Ultrarot-Absorptionsmessungen untersucht mit dem Ziel, die Beziehung zwischen der Polymerisierbarkeit der Lactame und der Resonanz der Amidgruppe aufzuklären. Die Gleichgewichtskonstante K für die Additionsreaktion mit cyclischem Amid (cis-Form) beträgt 150 bis 180 und wird größer mit Vergrößerung der Ringgröße, während K für N-Methyllactame etwa 30–40 ist. Der K-Wert für sekundäres Kettenamid (trans-Form) ist 60. Die Wärmetönung der Adsorptionsreaktion von HCl mit Lactamen wird niedriger mit Vergrößerung des Lactamringes, ebenso mit der N-Methyl-Substitution des Amid-Wasserstoffs. Die stärkere Basizität des cis-Amid im Vergleich zum trans-Imid kann durch die Abnahme der Resonanz in der Amidgruppe bedingt sein; die Stabilisierung des Lactamringes durch die N-Methyl-Substitution läßt sich auf die Zunahme der Resonanz durch Hyperkonjugation der Methylgruppe zurückführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ogston, A. G. (Dept. of Biochem., Univ., Oxford, Großbritannien). **Einige Teste über den Einfluß des Rührens auf die Dialysegeschwindigkeit: Der Indeculator.** (Arch. Biochem. Biophys. **89**, 181–183, 1960.)

Der Einfluß des Rührens auf die Dialysegeschwindigkeit aus einem Cellophansack heraus wurde untersucht. Eine Apparatur wird beschrieben, die die Rührung des Inhalts eines geschlossenen Sackes wie auch der Außenlösung ermöglicht. Es wird gezeigt, daß die Dialyse von Salzen ein schnellerer Prozeß ist und das Rühren einen geringeren Einfluß hat, als man gemeinhin annimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oplatka, A., I. Michaeli u. *A. Katchalsky* (The Weizmann-Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Thermoelastizität offener Systeme.** (J. Polymer Sci. **46**, 365–374, 1960.)

Die thermoelastischen Eigenschaften kontraktiler offener Systeme im Gleichgewicht mit einem äußeren Bad, das permeationsfähige Komponenten enthält, werden zu denjenigen der entsprechenden abgeschlossenen Systeme durch 2 isotherme Parameter in Beziehung gebracht: nämlich durch die Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Dehnung und durch die isometrische Enthalpie der Verdünnung der gequollenen kontraktilen Phase. Die thermodynamische Analyse wird zur Bestimmung der thermoelastischen Eigenschaften des *Flory-Rehner*-Modells für gequollenen Gummi angewandt. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pavlov, B. V. u. *G. V. Korolev* (Labor. f. anisotrope Strukturen d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR). **Die Kinetik der induzierten Polymerisation.** (Polymer Sci. USSR **1**, 295–304, 1961.)

Die Kinetik der induzierten Polymerisation wird diskutiert. Eine Beziehung wird abgeleitet die die Auslösung mit der maximalen Polymerausbeute verknüpft. Die erhaltenen Ergebnisse werden angewandt auf die Analyse der experimentellen Befunde über die Polymerisation von Styrol und Vinylchlorid bei Gegenwart eines Initiator/Aktivator-Systems (Benzoylperoxyd/Dimethylanilin). Die Bedingungen, die zu einer hochwirksamen Auslösung führen, werden formuliert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Platteeuw, J. C. u. *J. H. van der Waals* (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Koninklijke/Shell-Labor., Amsterdam, Niederlande). **Thermodynamische Eigenschaften von Gashydraten.** (Mol. Physics **1**, 91–96, 1958.)

Auf der Grundlage eines von *Lennard-Jones* und *Devonshire* vorgeschlagenen Modells wird eine statistisch-mechanische Beschreibung der Gashydrate versucht. Diese Theorie ermöglicht die Berechnung von Dissoziationsdruck, Zusammensetzung und Dissoziationswärme für Gashydrate des Strukturtypus I mit ziemlich kugelförmigen Molekeln. Für die Gashydrate von Ar, Kr, Xe, CH_4, CF_4, C_2H_6 und C_2H_4 ergab sich ziemlich gute Übereinstimmung der theoretisch berechneten mit bekannten Meßwerten, für die Gashydrate von O_2 und N_2 wurden die Berechnungen ebenfalls durchgeführt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Roe, R.-J. (Arthur D. Little Res. Inst., Inveresk, Midlothian, Großbritannien). **Vergleich rivalisierender Theorien über die Molekulargewichtsverteilungen bei der heterogenen Polymerisation: Der Einfluß des zugesetzten Kettenabbruch-Agens.** (Polymer **2**, 60–73, 1961).

Nach der Vermutung verschiedener Autoren rt die breite Molekulargewichtsverteilung bei heterogenen Polymerisation entweder daher, 3 die elementaren Geschwindigkeitskonstanten t der Kettenlänge variieren oder daß die Zen- n der Katalysatoren unterschiedliche Aktivität sitzen. Durch Zusatz eines Kettenabbruch be- kenden Agens wird die Molekulargewichts- teilung variiert, was sich ausnützen läßt zum sten dieser rivalisierenden Ansichten. Es wurde e Methode entwickelt, mit Hilfe derer sich die erwartende Modifizierung der Molekularge- htsverteilung nach jedem postulierten Poly- risationsmechanismus ermitteln läßt. Mit stei- der Konzentration des zugesetzten Agens ist erwarten, daß der Verhältnis $D \cdot P_w/D \cdot P_n$ zu- chst schrittweise abnimmt und sich dann all- hlich einem asymptotischen Wert von 2 nähert, nn die Geschwindigkeitskonstante des Ketten- bruches von der Kettenlänge abhängig ist. dererseits müßte das Verhältnis konstant blei- n, wenn der nicht gleichförmige Katalysator für breite Verteilung verantwortlich wäre. Die leitung dieser Ergebnisse schließt u. a. eine raussetzung hinsichtlich der Kettenabbruch- aktion durch das zugesetzte Agens ein: ihre Ge- windigkeitskonstante ändert sich parallel mit jenigen des ursprünglichen Abbruchschrittes, jedoch unabhängig von der Kettenlänge. Ein merisches Beispiel wird gegeben, und sein Ver- ich mit den experimentellen Daten und der tentliteratur läßt vermuten, daß die ursprüng- he Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreak- n von der Kettenlänge abhängig ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shiba, S. (Railway Techn. Res. Inst., Cunitachi, kyo, Japan). **Fließeigenschaften von Systemen s Aluminiumseifen und Kohlenwasserstoffen.** ull. Chem. Soc. Japan **33**, 1563–1568, 1960.) Die Fließeigenschaften von Systemen aus Alu- niumseifen und Kohlenwasserstoffen als vis- sen Flüssigkeiten oder plastischen Körpern wur- n mit einem konzentrischen Rotationsviskosi- eter untersucht. Bei Schergeschwindigkeiten bis 10^3 sec^{-1} erhielt man folgende Ergebnisse: Die Systeme verhalten sich wie Dispersionen von ifenkristalliten mit Netzstrukturen, die durch kundäre Wechselwirkungen der Teilchen kom- niert sind, auch zeigen sie deutlichen Viskositäts- stieg; 2. bei Scherung erleiden die rheologischen rukturen Spaltung, was sich in einer Abnahme r Viskosität auswirkt; 3. Regenerierung der rbrochenen Struktur ist unmöglich, was bedeu- t, daß die Änderung nicht thixotrop ist, sondern sich um Scher-Spaltung handelt, 4. befindet sich s System in Ruhe, so ändern sich die Fließeigen- haften mit der Zeit; 5. die Einflüsse von Konzen- ation, Temperatur und der die Seifen aufbauen- n Fettsäuren werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Trautman, R. (Plum Island Animal Diseases abor., Animal Diseases and Parasite Res. Div., gricult. Res. Serv., U.S. Dept. of Agricult., reenport, Long Island, N. Y., USA). **Bestimmung r Dichtegradienten bei der Einstellung des Sedi- entationsgleichgewichtes bei gleicher Dichte in r Ultrazentrifuge.** (Arch. Biochem. Biophys. **87**, 89–292, 1960.) Die entsprechenden Ausdrücke wurden ab- leitet, um die gebräuchlichen Aktivitätskoeffizienten für eine binäre Lösung in eine Dichteskala der Konzentration überzuführen. Diese ermöglichen die genaue Berechnung des Einflusses der Veränderungen des Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration auf den Dichtegradienten bei Gleichgewichtseinstellung in der Ultrazentrifuge. Für CsCl bei 25° sind Meßergebnisse angegeben. Ein Wert wurde erhalten aus der Verschiebung einer Dichtemarkierung bei gleichzeitig durchgeführten Untersuchungen mit ziemlich unterschiedlicher Ausgangsdichte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Valleau, J. P. (Dept. of Chem., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Energie und Impuls in einer dichten Flüssigkeit aus rauhen Kugeln.** (Mol. Physics **1**, 63–67, 1958.)

Ausdrücke zur Berechnung von Wärmeleitfähigkeit und Viskosität einer dichten Flüssigkeit aus vollkommen rauhen elastischen Kugeln werden aus einfachen Voraussetzungen über die Paar-Verteilungsfunktionen abgeleitet. Der Drehimpuls wird in dieser Flüssigkeit von der Bewegung der Gesamtmasse auf die der einzelnen Kugeln übertragen. Die Geschwindigkeit dieses Übergangs ist durch eine antisymmetrische Komponente im Drucktensor gegeben und bewirkt einen Koeffizienten der „Drehviskosität", die der Scherviskosität analog ist, die von der symmetrischen Komponente herrührt. Es wird gefunden, daß die Wärmeleitfähigkeit etwa doppelt so groß ist wie für vollkommen glatte Kugeln, während in die Viskositätswerte sowohl das Trägheitsmoment der Kugeln wie auch deren Masse und Radius eingehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Chaklader, A. C. D. u. *A. L. Roberts* (The Houldsworth School of Applied Sci., Univ., Leeds, Großbritannien). **Umwandlung von Quarz in Cristobalit.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 35–41, 1961.)

Die quantitative Verfolgung des Verschwindens von Quarz und der Bildung von Cristobalit zwischen 1400 und 1650° ergab, daß die Bildung von Cristobalit hinter der Abnahme von Quarz zurückbleibt. Es wird deshalo auf die Bildung einer Zwischenphase geschlossen, daß also die Quarzumwandlung nicht, wie bisher angenommen, in einer direkt verlaufenden Reaktion erfolgt. Verwendet werden Quarz von Madagaskar und von Brasilien mit nahezu gleichem Gehalt an Verunreinigungen. Die intermediäre Phase ist auf Grund von Röntgenaufnahmen amorph mit der Dichte 2,30 $\pm$ 0,005 und kann durch HBF_4 bei 50° aus den erhitzten Proben herausgelöst werden. Verff. berechnen die Reaktionskinetik, doch verläuft die beobachtete Umwandlung wesentlich langsamer als die berechnete.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Eisenberg, A. u. *A. V. Tobolsky* (Frick Chem. Labor., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Polymerisationsgleichgewicht von Selen.** (J. Polymer Sci. **46**, 19–28, 1960.)

Darlegung einer Theorie über das Ring-Ketten-Gleichgewicht in flüssigem Selen, die mathematisch mit der Theorie dieser Autoren für das Polymergleichgewicht in flüssigem Schwefel übereinstimmt. Die Grundlagen der numerischen Berechnung sind: a) Entropie und Enthalpie der Wachstumsreaktion ($Se_n^* + Se_8 \rightleftharpoons Se_{n+8}^*$, worin der Stern ein Diradikal bedeutet), die aus den in der Literatur an-

gegebenen Werten der Se_8-Konzentration in der Flüssigkeit berechnet wurden; b) Entropie und Enthalpie der Startreaktion ($Se_8 \rightleftharpoons Se_8^*$), die durch Vergleich mit den Schwefelwerten ermittelt wurden. Die „Umwandlungs"-Temperatur für das Auftreten von Polymeren im flüssigen Zustand berechnet sich zu 83° (134° unterhalb des Schmelzpunktes des Selens), während die Kettenlänge am Schmelzpunkt zu etwa 1300 Se_8-Einheiten ermittelt wird.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Klein, E. u. *E. Moisar* (Wiss.-photogr. Lab. d. AGFA A. G., Leverkusen). **Die Bestimmung der Empfindlichkeitsverteilung in photographischen Emulsionen.** (Naturwiss. **48**, 23–24, 1961.)

Untersuchungen an Emulsionen mit enger Kornverteilung zeigen, daß in Übereinstimmung mit Messungen von *Haase* (ebend. **47**, 320. 1960) bei der Empfindlichkeit logarithmische Normalverteilungen vorliegen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

May, J. E. u. *M. L. Kronberg* (Res. Labor. General Electric Comp., Schenektady, N. Y., USA). **Temperaturabhängigkeit der plastischen Fließgrenze von Magnesiumoxid-Einkristallen.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 525–530, 1960.)

Mittels Scherdruck-, Druckerweichungsversuchen und röntgenographischen Aufnahmen werden die Festigkeits- und Gefügeänderungen von MgO-Einkristallen mit 0,2% Verunreinigungen bis zu 1000° untersucht. Während originales Spaltmaterial einen linearen Abfall der Scherfestigkeit mit steigender Temperatur ergibt, erweicht getempertes und abgeschrecktes Material bedeutend stärker mit einem Festigkeitsminimum bei 500° und einem nachfolgenden Maximum bei 700°. Langsam gekühltes MgO ergibt dagegen ähnliche Resultate wie das unbehandelte Material. Da die Festigkeitswerte der unbehandelten Proben bei gewöhnlicher Temperatur nicht immer reproduzierbar sind, wird angenommen, daß die Verunreinigungen ungleichmäßig in fester Form verteilt im Kristall vorliegen, daß aber die reproduzierbaren Werte nach dem Erhitzen auf ein Inlösunggehen der Verunreinigungen und eine Homogenisierung zurückzuführen sind. Die Oberfläche der Prüfkörper zeigt eine charakteristische gestreifte Mikrostruktur. Die 0,2% Verunreinigungen bestehen aus 20 verschiedenen Elementen.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Yang, J. C. S. (Rech. Center, Johns Manville Corp. Manville, New Jersey, USA). **Das System MgO–SiO_2–H_2O unterhalb 300°. 1. Mitt.: Tieftemperaturphasen zwischen 100 und 300° und ihre Eigenschaften.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 542–549, 1960.)

Im Bereich von 100° bis 300° und Drucken zwischen Atmosphärendruck und 20000 lb/sq.in. liefert das System MgO–SiO_2–H_2O nur 2 silicatische Phasen: $3\,MgO \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ (I) und $3\,MgO \cdot 4\,SiO_2 \cdot H_2O$ (II), wobei Phase I dem Serpentin, Phase II dem Talk entspricht. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß zwischen 100° und 160° unregelmäßige Plättchen, bei 170° kristalline Fäden entstehen, die an Chrysotilasbest erinnern. Die Identifizierung der erhaltenen Produkte geschah röntgenographisch und mit der Differential-Thermoanalyse. Verf. gibt die folgende Übersicht:

Anfängliches Molverhältnis $MgO:SiO_2$	Reaktionsprodukte 100–200°	200–300°
1,5	I + Brucit	I + Brucit
1,5	I	I
0,75–1,5	I + Spuren II	I + II
0,75	I + Spuren II + amorphes SiO_2	II + amorphes SiO_2

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Caldwell, R. G. u. *J. L. Ihrig* (Dept. of Chem., Univ. of Hawaii, Honolulu, Hawaii, USA). **Mechanismus der Polymerisationsverzögerung durch Hydrochinon.** (J. Polymer. Sci. **46**, 507–516, 1960.)

Die Verzögerung der Polymerisation von Methylmethacrylat durch Hydrochinon, 1,4-Dihydroxynaphthalin und Benzochinon wurde unter Verwendung einer genauen dilatometrischen Methode untersucht. Dabei fand man, daß der Verzögerungsgrad sehr gering für Phenole bei Abwesenheit von Luft ist und sehr empfindlich gegenüber der Anwesenheit von Verunreinigungen. Die kinetische Analyse der experimentellen Daten zeigt, daß die bei der Reaktion zwischen den Kettenradikalen und den Phenolen gebildeten intermediären Radikale hauptsächlich durch neuerlichen Polymerisationsstart aus der Lösung verschwinden. Ein Vergleich mit den für die Verzögerung durch Benzochinon erzielten Ergebnissen zeigt, daß Semichinon-Radikale bei der Startreaktion zwischen den Phenolen und den Kettenradikalen wahrscheinlich nicht gebildet werden. Es wird vermutet, daß die bei der Phenolverzögerung gebildeten intermediären Radikale Additionskomplexe sind, nämlich zwischen den Phenolen und Radikalketten, möglicherweise über Wasserstoffbindungen. Der Zerfall dieser Komplexe verursacht dann neuerliche Auslösung der Polymerisation. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Gobran, R. H. u. *M. B. Berenbaum* (Thiokol Chemical Corp., Trenton, N. J., USA). u. *A. V. Tobolsky* (Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Polymerisation von Isopren in Substanz: Kinetische Konstanten aus der Theorie der Radikalpolymerisation mit begrenztem Umsatz.** (J. Polymer Sci. **46**, 431–440, 1960.)

Die Theorie der Radikalpolymerisation mit begrenztem Umsatz von *Tobolsky* wurde auf die Polymerisation von Isopren in Substanz angewandt. Als Reaktionsauslöser wurden im Temperaturintervall 60° bis 90° 2-Azo-bis-isobutyronitril und Benzoylperoxyd verwendet. Isopren zeigte unter allen angewandten Bedingungen einen begrenzten Polymerisationsumsatz. In diesem System wurde ein *Tromsdorff*-Effekt beobachtet. Die Zersetzungsgeschwindigkeit für jeden einzelnen Auslöser (k_d) bei verschiedenen Temperaturen erhielt man allein aus der Kurve für die Zeitabhängigkeit der Umwandlung ohne weitere Voraussetzungen. Es ließ sich ein Vergleich der Starterausbeute für Benzoylperoxyd und 2-Azo-bis-isobutyronitril als Radikalstarter bei der Polymerisation von Isopren in Substanz durchführen. Die $k_p/k_t^{1/2}$-Werte (k_p = spezifische Wachstumsgeschwindigkeit, k_t = spezifische Abbruchgeschwindigkeit) für die Azo-gestartete Polymerisation waren im Vergleich zu den für Styrol oder Methylmethacrylat angege-

en Werten bei Isopren wesentlich niedriger. se Unterschiede lassen die niedrigen Umsätze der Polymerisation von Isopren in Substanz stehen. k_t wurde zu 1,34 · 10^8 l/Mol · sec bemt und erwies sich im Bereich 60° bis 90° als peraturunabhängig. Hohe k_t-Werte sind die ache für die bei der Polymerisation von Isopren Substanz erhaltenen niedrigen Molekulargichte. Die Theorie wurde auch zur Voraussage zeitlichen Verlaufs der Isoprenpolymerisation angezogen. Der gesamte Verlauf der Umwandgskurven ist ziemlich gut reproduzierbar. Die ekulargewichtsverteilung läßt sich ebenfalls Funktion der Umwandlung voraussagen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goode, W. E., F. H. Owens, R. P. Fellmann, H. Snyder u. *J. E. Moore* (Res. Div., Rohm & as Co., Bristol, Pa., USA). **Kristalline Acrylymeren. 1. Mitt.: Stereospezifische anionische lymerisation von Methyl-methacrylat.** (J. Polyer Sci. **46**, 317–331, 1960.)

Isotaktische (Typus II) Polymeren von Methylhacrylat entstehen bei der anionischen Polyrisation bei niedriger Temperatur (—70°) in uol-Lösung, bei Auslösung durch lithiumanische Verbindungen. Die Gegenwart kleiner gen verschiedener Äther führt zu Polymeren reduzierter Isotaktizität; die Wirksamkeit er Äther in der Störung der Stereospezifität sich halbquantitativ zu ihrer Stärke als *Lewis*en in Beziehung setzen. Bestimmte *Grignard*gentien führen ebenfalls zu hoch-isotaktischen ymeren des Methylmethacrylats, während anzu weniger stereospezifischen Ergebnissen ren. Die Art der anorganischen Komponente her Initiatoren scheint den sterischen Ablauf Additionsreaktion zu bestimmen. Die Bildung s Komplexes aus Magnesiumhalogenid und omer kann eine Rolle spielen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Imoto, M. u. *I. Soematsu* (Fac. of Engng., ka City Univ., Minami-Ogi-machi, Kita-ku, ka, Japan). **Vinyl-Polymerisation. 47. Mitt.: lymerisation von Acenaphthen mit Katalysatoren n Ziegler-Typus.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 28, 1961.)

Untersucht wurde die Polymerisation von naphthen kinetisch in Heptan oder Toluol bei enwart von Titanbutanat-Aluminiumtriäthyl r Titanbutanat-Lithiumaluminiumhydrid bei bis ~95°. Die Aktivierungsenergie wurde zu 3, bzw. 13 kcal/Mol berechnet. Das Molekulargicht des erhaltenen Polymers war 125000, wähl $[\eta]^{30}_{\text{Benzol}}$ nur 0,035 (c = g/100 ml) betrug.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kennedy, J. P. u. *R. M. Thomas* (ESSO Res. Engng. Co., Chemicals Res. Div., Linden, J., USA). **Heterophasige Polymerisation von buten mit Aluminiumchlorid-Lösungen als Katsator.** (J. Polymer Sci. **46**, 481–492, 1960.)

Untersucht wurde die Polymerisation von Isoen mit $AlCl_3$ in Methylchloridlösungen bei niedr Temperatur. Bei einer Reihe von Versuchen rde der Polymerisationsgrad von Polyisobuten Funktion der Monomerenkonzentration benmt. Man fand, daß zunehmende Mengen an hylchlorid eine deutliche Zunahme des Molekargewichts bedingen, bis bei etwa 0,10 Molenheiten an Isobuten ein scharfes Maximum icht wird. Weitere Verdünnung führt zu einem steilen Abfall im Molekulargewicht. Es ließ sich zeigen, daß der Anstieg der Dielektrizitätskonstanten nicht für den Anstieg des Polymerisationsgrades verantwortlich ist. Der Logarithmus des Polymerisationsgrades erwies sich als umgekehrt proportional zum Logarithmus der Katalysatorkonzentration zwischen 10^{-3} und 10^{-2} Gewichtsprozent (7,53 · 10^{-5} bis 10^{-4} Mol/l) $AlCl_3$, bezogen auf das Monomer. Bei höheren Katalysator-Konzentrationen wird der Polymerisationsgrad konzentrationsunabhängig. Das war auch der Fall für Systeme aus Isobuten und Methylchlorid, die 1,0, 0,65 und 0,25 Molenbrucheinheiten des Monomers enthielten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Okamura, S. u. *T. Manabe* (Dept. of Textile Chem., Fac. of Engng, Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Untersuchungen der Strahlungspolymerisation in Lösung. 3. Mitt.: Einfluß primärer Radikale auf die Abbruchreaktion.** (Polymer **2**, 83–94, 1961.)

Der Einfluß der primären Radikale auf die Abbruchreaktionen wird theoretisch diskutiert. Dabei wird gefunden, daß der Betrag der Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktion k_t'' zwischen zwei Primärradikalen wenig Einfluß auf Geschwindigkeit und Ausmaß der Polymerisation unter gewöhnlichen Bedingungen hat, so daß ein Wert von k_t'' existieren kann, der das geometrische Mittel der Bedingungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktion erfüllt und nicht die tatsächliche Geschwindigkeit oder den Grad der Polymerisation beeinflußt. Bei der Betrachtung der Beziehung zwischen der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Bildung des primären Radikals wird geschlossen, daß die Geschwindigkeitskonstante zwischen den wachsenden Radikalen und den primären Radikalen viel größer ist als die Geschwindigkeitskonstante zwischen zwei wachsenden Radikalen. Das Verhältnis $[S.]/[M.]$ der Konzentration der Radikale des Lösungsmittels zur Konzentration der wachsenden Radikale ist proportional zu $(1/x - 1)^n$, worin x den Volumenanteil des Monomers bedeutet und n eine Konstante ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Orr, R. J. (Res. and Development Div., Polymer Corp. Ltd., Saraia, Ont., Canada). **Thermochemische Aspekte der Copolymerisation zwischen Butadien und Styrol.** (Polymer **2**, 74–81, 1961.)

Es wurden Methoden entwickelt, um die Änderungen von Entropie und Enthalpie bei den Elementarprozessen der Copolymerisation aus Daten der Wärmekapazität zu berechnen. Diese Methoden schließen die Isolierung der Beiträge der Elementarprozesse ein, sowie die Bestimmung der Restentropie der Copolymeren. Bei der Anwendung auf den Fall der Copolymerisation zwischen Butadien und Styrol bei 5° ergibt sich: (1) Der Beitrag zur Entropie bei 0° durch den Glaszustand ist vernachlässigbar. (2) Der Beitrag der wachsenden Polymerkette zu Entropie- und Enthalpieänderungen wird bestimmt durch die Art der terminalen Monomereinheit. Die Summe der Entropieänderungen bei Heteropolymerisationsreaktionen beträgt etwa 50 Energieeinheiten je Mol.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saltman, W. M. (Res. Div., Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, O., USA). **Ein kinetischer Mechanismus für die heterogene stereospezifische Polymerisation des Propylens.** (J. Polymer Sci. **46**, 375 bis 381, 1960.)

Die Kinetik der Polymerisation des Propylens mit $Al(C_2H_5)_3$—$TiCl_3$ wurde untersucht. Ein Reaktionsschema wird formuliert, das unter Verwendung von Adsorptionsgleichungen die Berechnung von Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeiten ermöglicht. Der berechnete Polymerisationsgrad stimmt halbquantitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein, die von *Natta* erzielt wurden, und zeigt, daß eine einzige Abbruchreaktion für den größten Teil der experimentellen Ergebnisse verantwortlich sein kann. Die Rolle des Festkörpers ist noch etwas unklar, da er wahrscheinlich an einer zweiten Abbruchreaktion beteiligt ist. Die Wachstumsreaktion ist durch das adsorbierte Aluminium-Alkyl bedingt, und die experimentelle Wachstumsgeschwindigkeit zeigt, daß die Polymerisation fortschreitet, wenn das Alkyl an der fast vollständig bedeckten Oberfläche mit adsorbiertem oder nicht adsorbiertem Monomer reagiert. Bevor der Abbruch eintritt, wird das neue langkettige Aluminiumalkyl desorbiert und kann in Lösung frei existieren. Kettenabbruch tritt ein, wenn dieses Alkyl erneut adsorbiert wird oder reagiert mit einer Oberflächenstelle 2. Art, die allein für den Abbruch geeignet ist. Der Gesamtprozeß entspricht demjenigen, wie er für Enzymreaktionen angenommen wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sauer, H. (Pflanzenphys. Inst. d. Frei. Univ. Berlin). **Über die Einwirkung von kurzwelligem Licht auf die basischen Vitalfarbstoffe Neutralrot, Pyronin und Janusgrün B.** (Protoplasma **52**, 518 bis 566, 1960.)

Der bei *Drawert* und *Metzner* (ebend. **47**, 359, 1956) durch das Erregerlicht aus kationischem *Neutralrot* gebildete grün fluoreszierende, negativ geladene Körper wird als photooxydatives Zersetzungsprodukt des Farbstoffes erkannt. Die Lösung der Farbbase in lipophilen neutralen Reagentien ergibt nach Belichten mit Quecksilberhöchstdrucklampe mehrere grünlich bis gelblich fluoreszierende Verbindungen, welche papierelektrophoretisch getrennt werden können. Weitere Zersetzungsprodukte entstehen beim Bestrahlen des Farbstoffes in gepufferten wäßrigen Medien. Anionische Komponenten sind wegen der intensiven Fluoreszenz noch in sehr geringer Konzentration nachweisbar. Sekundäre Fluoreszenz „leerer" Zellsäfte von Allium beweist die Permeation der Farbbase, auch wenn es zu keiner stärkeren Speicherung kommt. Die photometrisch bestimmten Verteilungsgleichgewichte von Neutralrot, Acridinorange und Thionin zwischen Benzol und wäßriger Phase stehen nicht in direktem Zusammenhange mit dem Verlauf der Dissoziationskurven, sondern hängen von der maximalen Lipoidlöslichkeit der Farbstoffe ab. Bei der reduzierten Form des Neutralrot, dessen Aufnahme durch die Lipophilie der Leukobase ermöglicht wird, wird im kurzwelligen Licht und bei O_2-Gegenwart die intensive Fluoreszenz gelöscht. Die ultramarine Fluoreszenz basischer *Pyronin*lösungen rührt nicht von der Farbbase her, sondern von der Oxydation des Xanthenderivats zum lipophilen, strahlenempfindlichen Xanthon; der Prozeß wird durch Säurezugabe umgekehrt. *Janusgrün B* und dessen rote Reduktionsstufe sind gegen kurzwelliges Licht weitgehend beständig, nur das Leukosafranin als weitere Reduktionsform bildet eine labile, gelb fluoreszierende, durch H_2O_2 nicht veränderte Verbindung, welche sich in das rote Safranin zurückverwandelt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Smith, I. T. (H. H. Wills Physics Labor., Univ., Bristol, Großbritannien). **Der Mechanismus der Vernetzung von Epoxydharzen durch Amine.** (Polymer **2**, 95–112, 1961.)

Zunächst wird eine Übersicht gegeben über frühere Ergebnisse über Kinetik und Mechanismus der Reaktion zwischen Aminen und Epoxyden, woraus geschlossen wird, daß ein trimolekularer Mechanismus gegenüber einem bimolekularen bevorzugt ist. Die Hypothese, nach der diese Reaktionen über einen trimolekularen wasserstoffgebundenen Übergangsknäuel verlaufen, wird kinetisch behandelt, und es wird gezeigt, daß sie den früheren Ergebnissen gerecht wird. Die Aktivierungsenergien und -entropien einiger Amin/Epoxyd-Polymerisationen wurden durch isothermische Gelpunktmessungen verfolgt, ebenso durch die Beobachtung der Temperaturänderungen während der Vernetzung. Die Ergebnisse vertragen sich mit der Schlußfolgerung, daß der Übergangszustand durch Wasserstoffbrückenbindungen charakterisiert ist. Es wird geschlossen, daß dieser Mechanismus den Amin/Epoxyd-Reaktionen unter allen früher untersuchten Bedingungen gerecht wird, und die aus den Untersuchungen über verdünnte wäßrige und verdünnte alkalisch-alkoholische Lösungen ermittelte Kinetik 2. Ordnung kann deshalb nicht als ein Anzeichen für einen bimolekularen Reaktionsmechanismus betrachtet werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wiley, R. H. u. *B. Davis* (Dept. of Chem., Coll. of Arts and Sci., Univ., Louisville, Ky., USA). **Tracer-Methoden zur Bestimmung von Monomerreaktivitätsverhältnissen. 3. Mitt.: Ionisationskammer-Untersuchung und die Reaktivitätsverhältnisse für die Copolymerisation von Styrol und p-Methylstyrol.** (J. Polymer Sci. **46**, 423–429, 1960.)

Für die Monomerreaktivitätsverhältnisse bei der Copolymerisation von Styrol (M_1) und p-Methylstyrol (M_2) wurden mit markiertem Styrol und einer Ionisationskammer-Methodik die Werte $r_1 = 0{,}83$ und $r_2 = 0{,}96$ erhalten. Diese Werte erscheinen verläßlicher als die durch ein direktes Zählverfahren ermittelten ($r_1 = 0{,}99$ und $0{,}94$). Möglicherweise besteht zwischen diesen Werten und denjenigen für das gleiche Monomerpaar bei der durch Aluminiumtrialkyl-Titanchlorid gestarteten Copolymerisation ($r_1 \approx r_2 \approx 1{,}0$) ein deutlicher Unterschied, der erst aufzuklären ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

Pfenninger, H. H. u. *F. Laves* (Inst. f. Kristall. u. Petrogr., ETH Zürich, Schweiz). **Durch Elektrolyse bedingte Brechungsindexänderungen in Quarzplatten.** (Naturwiss. **48**, 22–23, 1961).

In Elektrolyseversuchen von Quarz zwischen Ag- und Cu- Elektroden werden in Richtung der c-Achse Schlieren hervorgerufen und an senkrecht zur c-Achse geschnittenen Platten interferometrisch untersucht. Eine weitere Mitteilung (ebend. S. 23) befaßt sich mit Defektkanälen in der optischen Achse von Quarzkristallen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

f) Biologie und Medizin

Beysel, D. (Inst. f. angew. Bot. d. Techn. Univ. Berlin). **Vergleichende Transpirationsmessungen an Pinus niger Arnold und Pinus silvestris L.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **73**, 429–441, 1960.)

Unter anderem angestellte kryoskopische Messungen des osmotischen Wertes ergeben für Pinus silvestris die höheren Werte und deren stärkere Tagesschwankung (ebenso die höhere Verdunstung). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Bruchmann, E.-E. (Inst. f. Gärungsgew., Berlin N 65). **Chromatographische Reinigung der Aconitase aus Aspergillus niger.** (Naturwiss. **48**, 1961.)

Füllung der Säule mit Calciumcitrat und Kartoffelstärke 1:1; Chromatographie unter schwachem Stickstoffdruck; Rohextrakt aus dem frischen Pilz durch Homogenisieren und Zentrifugieren erhalten. Das hochempfindliche Ferment wird verlustlos und ohne Verfälschungen angereichert. – Evtl. auch die weitere Mitt. über die Wirkung von Wasserstoffperoxid auf chromatographisch gereinigte Hefe- und Aspergillus niger-Aconitase, folgend. S. 79–80. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Binkley, F. (Dept of Biochem., Emery Univ., Atlanta, Ga., USA). **Reinigung und teilweise Charakterisierung der Alkaliphosphatase aus Schweinenieren.** (J. Biol. Chem. **236**, 735–742, 1961.)

Alkaliphosphatase aus Schweineniere wurde auf etwa das 30000fache und eine spezifische Aktivität von 300000 *Roche*-Einheiten je mg des Gesamteiweißstoffs angereichert. Dieses Material scheint homogen zu sein nach dem Ergebnis von Papierelektrophorese, Papierchromatographie an Ecteolacellulose und Gegenstromverteilung. Obwohl das Präparat eine UV-Absorption ähnlich derjenigen von Proteine zeigt, konnten in den Hydrolysaten keine Aminosäuren nachgewiesen werden. Als Komponenten der Alkaliphosphatase wurden identifiziert: Glucose, eine Pentose und eine stickstoffhaltige Komponente, möglicherweise ein tri- oder tetrasubstituiertes Pyrimidin.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Declair, W. (Dept. of Biochem., Univ., Gent, Belgien). **Die Lokalisation des Kupfers in Agargelen; elektrophoretische Muster des Crustaceenblutes.** (Naturwiss. **48**, 102–103, 1961.)

Die gegen frühere Untersuchungen empfindlichere Methode der Cu-Lokalisierung in den Elektrophoreseversuchen (0,1% Spezialgel p_H 8,4, 300 V, 30 mA, 20 min) wird mit Proteinen fixiert mit Essigsäure-Alkoholgemisch und schlägt die freigesetzten Cu-Ionen mit Rubeanwasserstoff nieder; das andere Präparat wird wie sonst auf Eiweiß angefärbt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Doyle, W. L. (Dept. of Anat., Univ. of Chicago, Ill., USA). **Die Hauptzellen der Salzdrüse von Meeresvögeln.** (Expt. Cell Res. **21**, 386–393, 1960.)

Elektronenmikrogramme der salzausscheidenden Drüsen einer Möve und des Sturmvogels zeigen vom Grunde zur Spitze der Zellen gefaltete Membranen, welche vielleicht am Grunde gebildet und an den Spitzen resorbiert werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Duncan, D., D. Nall u. *R. Morales* (Dept. of Anat., Univ. of Texas, Med. Branch, Galveston, Tex., USA). **Beobachtungen über die Feinstruktur des Alterspigments.** (J. Geront., A **15**, 366–372, 1960.)

Elektronenmikrogramme der dorsalen Wurzelganglien verschieden alter Mäuse zeigen komplizierte Körper hoher Elektronendichte, welche in den Neuronen junger Tiere fehlen. Sie werden hier mit dem Aussehen von Mitochondrien verglichen und Details durch viele Abbildungen belegt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Easty, G. C. u. *V. Mutolo* (Chester Beatty Res. Inst., Roy. Cancer Hospit., London, Großbritannien). **Die Beschaffenheit interzellularen Materials erwachsener Säugergewebe.** (Expt. Cell. Res. **21**, 374–385, 1960.)

Neben elektronenoptischen Befunden wird berichtet, daß Maus-Erythrocyten und Zellen von Ascitestumoren durch verschiedene Enzyme in ihrer Permeabilität für Kochsalz und Glyzerin nicht beeinflußt werden. *H.H.Pfeiffer* (Bremen)

Enöckl, F. (Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ., Wien, Österreich). **Über den Zustand des Plasmas in vakuolenkontrahierenden Anchusa-Zellen.** (Protoplasma **52**, 567–579, 1960.)

Technische Verfeinerung durch Uranin-Fluorochromierung ergibt die Bestätigung der Vakuolenkontraktion als *Synärese* des Zellsaftes in Sol- und Gelteil (bei Plasmolyse Verschwinden der letzteren, bei Deplasmolyse Neubildung). In anderen Fällen ist die Erscheinung mit allgemeiner oder lokaler Plasmaquellung und Volumenabnahme der Vakuole verbunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Girbardt, M. (Inst. f. Mikrobiol. u. exper. Therap. d. Dtsch. Akad. d. Wiss., Berlin). **Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an Polystictus versicolor L. 6. Mitt.: Der Nucleolus-Formwandel.** (Planta **55**, 365–380, 1960.)

Die Elektronenmikrogramme betreffen die Entstehung des Nucleolus im Zusammenhang mit der Kernteilung, sein Verhalten beim Kernübertritt aus dem Schnallenauswuchs und Messungen der Größenzunahme in der Interphase.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hajós, M. K. (Staatl. Inst. f. Rheuma u. Bäderwesen, Budapest, Ungarn). **Beiträge zur Klärung des Wirkungsmechanismus der Corticosteroiden-Aerosole beim Bronchial-Asthma.** (Zbl. biol. Aerosolforschg. **9**, 357–364, 1960/61.)

Die Untersuchung galt der Klärung des Wirkungsmechanismus der Corticosteroiden beim Bronchial-Asthma sowie der Bedeutung der Corticosteroiden-Aerosole in der Behandlung des Bronchial-Asthmas. Die Corticosteroide gelangen auch durch die Luftwege in die Blutbahn, wie die Bestimmung des Prednisolon-Gehaltes bei Mensch und Ratte ergab. Es wurde der Einfluß von Prednisolon (Ultracortenol-Aerosol) auf den experimentell erzeugten Acetylcholin-, Histamin- und Allergen-(Tuberculin)-Bronchospasmus untersucht und die Ergebnisse mit dem Schutzeffekt eines adrenergischen Bronchospasmolytikums (Isolevin) verglichen. Es zeigte sich, daß bei Corticosteroiden-Aerosol-Behandlung der spasmolytische und antihistaminische Effekt im Vordergrund stehen; bei lokaler Anwendung ist auch eine spezifische antiallergische Wirkung nicht völlig ausgeschlossen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hörhammer, L., J. Hölzl u. *H. Wagner* (Inst. f. pharmaz. Arzneimittellehre d. Univ. München). **Über das Vorkommen von „Diphosphoinositid" in tierischen Organen.** (Naturwiss. **48**, 103, 1961.)

Darstellung und Untersuchung von Autoradiogrammen der Papierchromatogramme aus Gehirn,

Herzmuskel, Niere und Lunge der Ratte. Fließmittel: Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5, Oberphase absteigend auf Formaldehydpapier. Gegenüber Bestimmungen am Rindergehirn wird ein qualitativer Unterschied der Phosphatidkomponenten gefunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Hübner, G. (Inst. f. physik. Stofftrennung, Leipzig), *R. Ludewig* u. *V. Görisch* (Inst. f. Pharmakol., Leipzig). **Zur Permeation von Wasserstoffperoxid.** (Naturwiss. **48**, 72, 1961.)

Aus dem Nachweis des eingedrungenen Stoffes im Zellsaft von Algen, teilweise nach Beschleunigung der Permeation durch Vorbehandlung mit Hydroxylamin und Spülung, wird die Aufnahme ungespaltener Molekeln gefolgert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hüsing, J. O., F. Strauss u. *W. Weide* (Zool. Inst. d. Univ. Halle/S.). **Reaktionen von Vespa germanica F. gegenüber starken elektrischen Feldern.** (Naturwiss. **48**, 30, 1961.)

Mit bis 220 V/cm und einer Frequenz von 50 Hz werden in Abhängigkeit von der Feldstärke auffallende Veränderungen im Verhalten gefunden, wenn die Tiere nicht vom Nest isoliert werden (Parallelerscheinung wie bei Honigbiene; ebend. **47**, 22, 1960). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Jarosch, R. (Biol. Forsch.-Anst. d. Österr. Stickstoffwerke AG., Linz a. D., Österreich). **Das Characeen-Protoplasma und seine Inhaltskörper.** (Protoplasma **53**, 34–56, 1961.)

Die Untersuchungen in Hell- und Dunkelfeld, positivem Phasenkontrast und negativem Anoptralkontrast befassen sich mit Plasmaentmischungen in ausgepreßten Plasmatropfen, doppelbrechenden Lipoidlamellen beim Platzen der tonoplastenähnlichen Oberflächenhäutchen, Schaumvakuolen des Plasmas und ihren nekrotischen Kontraktionen, gewissen (hypothetischen) Vorstufen der Sphärosomen, drei Typen von Chondriosomen (einschl. verzweigter Riesenformen) und spindelförmigen Kristallen wahrscheinlich aus Eiweiß.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Karger, W. (Physiol. Inst. d. Univ. Göttingen). **Zur Ionenakkumulation innerhalb biologischer Membranen.** (Naturwiss. **48**, 44–45, 1961.)

Statt oft nicht ausführbarer Messungen zweier Isotopenflüsse in entgegengesetzter Richtung wird die Bestimmung des Anreicherungsverhältnisses innerhalb der Membranphase vorgeschlagen, d. h. aus Abnahme stationärer Konzentration Anstieg des Flusses gefolgert, aus Konzentrationserhöhung Absinken des Flusses. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Käppner, W. (Inst. f. Kinemat. Zellforsch. d. Univ. Frankf. a. M.). **Bewegungsphysiologische Untersuchungen in der Amoebe Chaos chaos L. 1. Mitt.** (Protoplasma **53**, 81–105, 1961.)

Nach Vorversuchen über das Verhalten gegen Temperatur, Licht und osmotischen Druck wird die abgestufte p_H-Wirkung mit Salz-, Salpeter-, Schwefel-, Ameisen-, Oxal-, Essigsäure und Asparaginsäureamid in Verteilungskurven (Pseudopodienzahl gegen Prozent) beschrieben; diese Kurven ergeben mit sinkendem p_H Linksverschiebung und Steilerwerden. Pseudopodienbildung erfolgt nicht örtlich und zeitlich wahllos, sondern gesetzmäßig; als Vorstufe tritt eine aus einer Kontraktionswelle hervorgehende Plasmastauung auf. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Kiermayer, O. (Biol. Forsch.-Anst. d. Österr. Stickstoffwerke AG., Linz a. D., Österreich). **Elektive Vitalfärbung der Sekretidioblasten von Helianthus annuus.** (Protoplasma **53**, 113–117, 1961.)

Die Zellsäfte der Idioblasten färben sich mit Neutralrot violettrot, mit Brillantcresylblau grünblau, d. h. ebenso wie aus Ölgängen ausgetretenes Öl. Die Zugehörigkeit zu den „vollen" Zellsäften könnte also damit manchmal auch auf ätherische Öle zurückgeführt werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lallier, B. (Centre nat. de la Rech. scient., Stat. Zool., Villefranche-sur-Mer, Frankreich). **Untersuchungen über die Wirkungen der Ionen der Alkalimetalle auf die Embryonalentwicklung des Seeigeleies.** (Expt. Cell Res. **21**, 556–563, 1960.)

Die Entwicklung der Eier wird durch 0,052 mol. Lösungen von $Cs^+ > Rb^+ > K^+$ reversibel gehemmt. Die vegetalisierende Wirkung der $Li^+ > Rb^+ > Cs^+$ wirken dem K^+ entgegen. Die Eigenschaften der Ionen und ihr Verhalten zu den Proteinen werden zur Deutung herangezogen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Larsson, K. S. (Dept. of Metabolic Res., The Wenner-Gren Inst. f. expt. Biol., Stockholm). **Untersuchungen über den Verschluß des sekundären Gaumens.** (Expt. Cell. Res. **21**, 498–503, 1960.)

Die an Mäuse-Embryonen durch Metachromasie und ^{35}S-Aktivität lokalisierte Substanz wird papierelektrophoretisch aus einer Schwefel-Mucopolysaccharidfraktion isoliert und enthält eine oder mehrere Chondroitinschwefelsäuren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mex, A. u. *F. Vogel* (Max Planck-Inst. f. vgl. Erbbiol., Berlin-Dahlem). **Über die Wirkung von Tryptophanbelastung per os auf andere freie Aminosäuren in Urin und Serum des Menschen.** (Naturwiss. **47**, 603–604, 1960.)

Neben freien Aminoäsuren werden chromatographisch die Abbauprozesse des Tryptophan untersucht (aufsteigend-eindimensional in Butylalkohol/Ameisensäure/H_2O; Anfeuchten in 0,1% Ninhydrin in Aceton, Erhitzen auf 80° und Bestimmen der integrierten Kurve).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mitrakos, K. (Botan. Inst. d. Univ. Thessaloniki, Griechenland). **Feinbau und Teilung bei Plastiden einiger Florideen-Arten.** (Protoplasma **52**, 611–617, 1960.)

Elektronenoptischer Nachweis der auch bei anderen Plastiden gefundenen Lamellenstruktur, bei einer Art auch verschiedener Teilungsstadien.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Nisselbaum, J. S. u. *O. Bodansky* (Div. Enzymol. and Metabolism, Sloan-Kettering Inst. for Cancer Res., Dept. of Biochem., New York, N. Y., USA). **Reinigung und Eigenschaften einer Milchsäuredehydrogenase aus dem menschlichen Herzen.** (J. Biol. Chem. **236**, 323–327, 1961.)

Milchsäuredehydrogenase wurde aus dem menschlichen Herz isoliert und durch Fraktionierung mit Calciumphosphatgel, Ammoniumsulfat und Aceton und anschließende Chromatographie an Hydroxylapatit gereinigt. Analysen durch Elektrophorese und in der Ultrazentrifuge zeigten, daß das reine Enzym ziemlich homogen ist und ein Molekulargewicht von etwa 140000 besitzt. Kinetische

tersuchungen mit Pyruvat, Lactat, Diphospho-idridinnucleotid (DPN), dessen reduzierter Form d Analogen werden wiedergegeben. Die *Turn-r*-Zahl der Herz-Milchsäuredehydrogenase wurde 78000 Mol pro Minute je Mol Enzym berechnet. tersuchungen mit DPN oder dessen Analogen gaben zwei *Michaelis-Menten*-Werte, K_m, die m Konzentrationsbereich des verwendeten Nu-otids abhingen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pfeiffer, H. H. (Labor. f. Polar.-Mikrosk., emen I, Wilhelm Str. 7). **Polarisationsoptischer sdruck des biorheologischen Verhaltens der aus askörpern tierischer Augen ausgesponnenen Fä-n.** (Naturwiss. 48, 133–134, 1961.)

Unter zusätzlichem Druck abfließende Substanz s Glaskörpers zeigt Fließelastizität, an aus-sponnenen Fäden wird Orientierungsdoppel-echung festgestellt, welche in Streckhärtungs-rsuchen gesteigert wird. Vom Koeffizienten der skosen Dehnung sind nur inkonstante Werte zu halten, vielleicht wegen Modifizierung der opti-hen Fließanisotropie durch Rheopexie.

(Autorreferat)

Pfeiffer, H. H. (Bremen). **Bericht über das effen der Biorheologen 1959 in Oxford (Eng-nd).** (Protoplasma 52, 662–668, 1960.)

Das Treffen vom Sept. 1959 brachte nach diesem mmelreferat vor allem 21 Referate, welche sich ch einer Einführung über Rheologie der Poly-eren mit den Fließeigenschaften des Blutes und rschiedener anderer biologischer Systeme und her Reihe von Demonstrationen befassen. Vgl. zu auch: *Copley* and *Stainsby*, Flow Properties Blood and Other Biological Systems (Oxford-ondon-New York-Paris, 1960). (Autorreferat)

Portela, A., M. Hines, J. C. Perez, D. Brandes, H. Bourne, P. Stewart u. *D. Groth* (Dept. of hat. a. Biochem., Emory Univ., Atlanta, Ga., SA). **Wirkungen der Röntgenstrahlung auf die uskelmembran.** (Expt. Cell. Res. 21, 468–481, 960.)

Mit 50 bis 10000 r bestrahlte Froschmuskeln igen dadurch keine Veränderung des Na- und K-ehalts, der Permeabilität der Muskelmembran, s Ionenflusses, der Ruhe- und Aktionspotentiale, r Resistenz und Kapazität der Membran. Weiter ird die Temperaturabhängigkeit aller dieser Para-eter studiert. Höhere Strahlendosen steigern die rmeabilität. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Rossner, W. (Botan. Inst. d. Univ. Münster/ Vestf.). **Licht- und elektronenoptische Unter-uchungen über den Einfluß von Streptomycin auf napis alba L.** (Protoplasma 52, 580–610, 1960.)

Durch Streptomycinwirkung werden an den eimlingen alle Übergänge zwischen Formen mit nem Granum und den Jungplastiden mit begin-enden Sekundärgrana erzielt; Zahl der Träger-mellen und des Peristromiums sind reduziert, während Chondriosomen unverändert bleiben und ie Doppelmembranen der Golgiapparate teilweise ufgelöst werden. Lichtmikroskopisch werden Tei-ungsschäden gefunden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Ryczkowski, M. (Lab. of Plant Physiol., Ja-ellonian Univ., Cracow, Polen). **Beobachtungen ber den osmotischen Wert des Saftes der Zentral-akuole unbefruchteter Ovula.** (Protoplasma 52, 57–659, 1960.)

Die thermoelektrischen Messungen am ausgepreßten Saft der Samenanlage, die eine Genauigkeit von ± 0,025 Mol erlauben und Eizellen einer Haemanthus-Art betreffen, verfolgen Veränderungen beim Heranwachsen, die in Zusammenhang mit zwei antagonistischen Prozessen gebracht werden: Aufnahme von Nährstoffen aus vegetativen Organen und Synthese gespeicherter Stoffe von geringeren osmotischen Werten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ryczkowski, M. (Lab. of Plant Physiol., Jagellonian Univ., Cracow, Polen). **Viskosität des Saftes der Zentralvakuole der Ovula.** (Protoplasma 52, 660–661, 1960.)

Durch *Pekareks* Methode der doppelseitigen Erstpassagezeiten der *Brown*schen Bewegung gemessene Viskositäten werden im Laufe des Wachsens der Samenanlagen mitgeteilt. Nach einer Senkung der Werte im Zusammenhang mit Verdünnung und Verwertung der Proteine wird eine Erhöhung der Viskosität zusammen mit Zunahme des spezifischen Gewichts und Abnahme der Oberflächenspannung festgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Strandh, L. (Dept. of Pathol. II, Univ. of Uppsala, Schweden). **Mikrochemische Studien über einzelne Haverssche Systeme.** (Expt. Cell Res. 21, 406–413, 1960.)

Mit der entwickelten Mikromethode lassen sich Ca und P im Knochen isoliert erfassen und so das Verhältnis beider Ionen für jede in den Systemen vorkommende Struktur. Selbst unterschiedliche Mineralisation von Gewebepartien ist nicht mit einer Verschiebung des Ca-/P-Verhältnisses verknüpft. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wagner, J. (Lab. d. Chem.-pharmaz. Fabrik A. Klinge & Co., München). **Quercetin-3,4′-diglucosid, ein Flavonolglykosid des Roßkastaniensamens.** (Naturwiss. 48, 54, 1961.)

Die papierchromatographische Trennung von Roßkastanienextrakt und Entwicklung mit Antimonchlorid ergeben neben dem in UV blau fluorezierenden Cumarinderivat und dem abgetrennten Saponin in Gegenstromverteilung noch 8 Flavonglykoside, darunter nach verschiedenen papierchromatographischen Eingriffen das genannte Hauptglykosid. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wartenberg, A. (Inst. f. Allg. Bot. d. Univ. Jena). **Versuche zur reversiblen Umwandlung von leeren in volle Zellsäfte bei Allium cepa.** (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 74, 36–51, 1961.)

Mit Neutralrot 1:10000 metachromatisch positiv färbende („leere") Zellsäfte in Zellen der Zwiebelschuppen wandeln sich als nachgewiesene Folge des Austrocknens in metachromatisch negativ färbende („volle") oder bei bestimmten Pflanzensorten in anthocyangefärbte Zellsäfte um. Aus angeschnittenen Zellen isolierte Tonoplasten führen nach positiv metachromatischer Färbung zu Entmischung und dann zu Kontraktion bis völligem Kollabieren. Aus verschieden lange getrockneten Oberhäuten isolierte Tonoplasten neigen in einigen Übergangsstadien zu Verminderung der positiv metachromatischen Färbung und Abnahme der Kontraktion und zu Zunahme negativ metachromatischer Färbbarkeit. Dabei erweist sich die vakuoläre Phasengrenze zunehmend für die stoffliche Ursache des Phänomens impermeabel, und es

kommt wegen Oberflächenaktivität der Substanz zu sichtbarer Verstärkung der Tonoplastenmembran. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Weber, E. u. *R. Freitag* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Heidelberg). **Über den Gehalt säurelöslicher Phosphorverbindungen in Thrombocyten von Schweinen, Rindern und Hunden.** (Naturwiss. **47**, 601–602, 1960.)

Die tabellierten Befunde nach papierchromatographischer Auftrennung und quantitativer Bestimmung betreffen für Schwein und Rind Werte von Extrakten mit Trichloressigsäure, für den Hund mit Perchlorsäure, ferner vom Schwein Angabe von Trockengewicht, Zellenzahl pro Gramm Thrombocytenmasse, Thrombocytenvolumen und Menge an Proteinstickstoff.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wechsler, W. u. *H. Hagen* (Hirnpathol. Inst. d. Dtsch. Forsch.-Anst. f. Psychiatrie, München). **Elektronenmikroskopische Befunde an der quergestreiften Skelettmuskulatur bei spinal bedingter Muskelatrophie.** (Naturwiss. **47**, 604–605, 1960.)

Elektronenmikrogramme zeigen bei Verlust der ursprünglichen Myomerengliederung Fortschreiten des Fibrillenschwundes, der von einer extremen Reduktion des Bestandes der Filamente herrührt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Weiling, F. (Inst. f. Landw. Bot. d. Univ. Bonn). **Über zeitweilige, partielle Auflösung der Kernmembranen in frühen Meiosisstadien bei Tomate.** (Naturwiss. **48**, 138, 1961.)

Elektronenmikroskopische Präparate von Pollenmutterzellen zeigen Durchbrechungen der als Doppelmembran ausgebildeten Kernmembran, die aus zellphysiologischen Gründen zu erwarten sind, durch Eindringen plasmatischer Vakuolen in die Zisterne der Kernmembran.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegler, A. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien, Österreich). **Plastiden- und Stärkefluorochromierung mit Uranin.** (Protoplasma **52**, 618–656, 1960.)

Während die lamellierte Hauptmasse der Chloroplasten im UV höchstens rote Eigenfluoreszenz zeigt, sind nur frühe Entwicklungsstadien mit lockerer Strukturierung des Stromas mittels Uranin grün fluoreszierend, und zwar ausschließlich in dem p_H-Bereich der Uraninspeicherung durch das Plasma und nur so lange, wie keine Umlagerung des Uranin vom Plasma zum Zellsaft erfolgte. Auch die Assimilationsstärke in Plastiden und Reserve-Stärkekörner zeigen in jenem p_H-Bereich grüne Fluoreszenz. Die deutliche Schichtung fluoreszierender einzelner Körner rührt wohl von unterschiedlicher Hydratation her. Käufliche Kartoffelstärke ist noch bei p_H 11 fluoreszierend.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zurzycki, J. u. *W. Starzecki* (Dept. of Plant Physiol., Univ. of Cracow, Polen). **Photosynthese von Helodea canadensis nach Vitalfärbung mit Rhodamin B.** (Protoplasma **53**, 57–75, 1961.)

Färbungen 1:1000 der Blätter halten sich 8 bis 12 Std. im Plasma und Zellsaft und schädigen solange auch die Photosynthese. Kurz gefärbte und dann in verdünnte Farblösung gebrachte Blätter behalten in den Zellen die konstante Konzentration. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Lyons, W. J. (Textile Res. Inst., Princeton, N. J., USA). **Studien über die Oberflächengeometrie von Fasern. 1. Mitt.: Vorbereitende Untersuchungen.** (Text. Res. J. **30**, 955–958, 1960.)

Mit Hilfe eines in der Metallindustrie üblichen die Oberfläche abtastenden Instruments wird gezeigt, daß zwischen den einzelnen Faserarten erhebliche Rauhigkeitsunterschiede bestehen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Bird, C. L. u. *J. M. Firth* (Dept. of Colour Chem. and Dyeing, Univ., Leeds, Großbritannien). **Die Adsorption nichtionischer Farbstoffe durch Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1342–T 1350, 1960.)

Als nichtionische Farbstoffe wurden Derivate des Azobenzols benutzt, für welche die Adsorptionsisothermen bei 40°, 60° und 80° bestimmt wurden. Mit Ausnahme des schwach sauren 4-Carboxyazobenzols und des schwach basischen 2,4-Diaminoazobenzols erwies sich die Wärmetönung der Anfärbung als konstant.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Kossel, D. u. *W. Schmidt* (Wiss. Abt. d. E. Leitz GmbH., Wetzlar). **Lichtinterferenz und innerer Photoeffekt an dünnen photoleitenden Schichten.** (Naturwiss. **48**, 67–68, 1961.)

An dünn aufgedampften Sb_2S_3-Schichten angestellte Versuchsanordnungen zeigen, daß Interferenzphänomene den Photostrom solch dünner Schichten bestimmen. Das ergibt sich besonders deutlich an einem System aus hoch-reflektierendem Spiegel, dielektrischer Zwischenschicht und Photoschicht (Bezugnahme auf die Photokathode *D. Kossels*). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Ikeda, S. u. *T. Isemura* (Fac. of Sci. u. Inst. for Protein Res., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Untersuchungen an monomolekularen Schichten von Polyanhydro-L-Glutamin- und Polyanhydro-L-Asparaginsäure.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 422–426, 1961.)

Zur Prüfung der Strukturen von Polyanhydro-L-Glutamin- und Polyanhydro-L-Asparaginsäure wurden die Eigenschaften ihrer monomolekularen Schichten untersucht und verglichen mit denjenigen von Poly-D,L-pyrrolidon-2-carbonsäure und Poly-L-bernsteinsäureimid. Es wurde gefunden, daß Polyanhydro-L-glutaminsäure sich nicht identisch wie Polypyrrolidoncarbonsäure verhält, jedoch identisch wie Poly-L-glutarimid, das eine stark gefaltete Konfiguration selbst in monomolekularer Schicht besitzt. Diese Schlußfolgerung stimmt überein mit den Ergebnissen, die mit anderen Methoden erhalten wurden. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß Polyanhydro-L-asparaginsäure nicht mit Poly-L-bernsteinsäureimid identifiziert werden kann, jedoch kann es sich um ein Copolymer aus L-Bernsteinsäureimid und L-Asparaginsäure handeln. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Weiss, A. u. *R. Frank* (Eduard-Zintl-Inst. f. org. u. physik. Chem. d. T. H. Darmstadt). **Über eine anomale Gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten Gelen.** (Naturwiss. **48**, 45–46, 1961.)

Die im weiten Bereich von der Feststoffkonzentration unabhängige Gefrierpunktserniedrigung in thixotrop erstarrten Gelen wird auf ein System sie durchziehender, vernetzter Gerüste zurückgeführt, welches nur die Bildung von Mikrokristallen des Suspensionsmittels zuläßt. Das von *U. Hofmann* vorgeschlagene „Kartenhausmodell" wird damit bestätigt. Die durchgeführten Untersuchungen betreffen Montmorillonitsuspensionen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Systeme

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlenhydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Bernhardi, G., M. Champagne u. *C. Sadron* (Centre de Rech. sur les Macromol., Strasbourg, Frankreich). **Enzymatischer Abbau der Desoxyribonucleinsäure in Untereinheiten.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 1–10, 1961.)

Desoxyribonucleinsäure (DNS) aus Kälberthymus (Mol.-Gewicht $= 6{,}5 \cdot 10^6$; $S_{20,w} = 20{,}0$ S) oder aus den Erythrozyten von Hühnern (Mol.-Gewicht $= 8{,}0 \cdot 10^6$; $S_{20,w} = 27{,}5$ S) wurde mit einem reinen Enzympräparat aus Hühner-Erythrocyten abgebaut. Die enzymatische Aktivität zeigt ein p_H-Optimum in der Nähe von 5,5 und wird durch Magnesiumionen stark inhibiert. Während der enzymatischen Spaltung werden keine merklichen Mengen an dialysierbaren Nucleotiden gebildet. Die gespaltene DNS aus beiden Quellen besteht anscheinend aus Teilchen vom Mol.-Gewicht $(5{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^5$. Die Lichtstreuungsdaten entsprechen denen einer Lösung von monodispersen Stäbchen, die je Längeneinheit ein Mol.-Gewicht von M/L = 200 ± 20/Å haben. Die Sedimentationskonstante $s_{0,w}$ ist 5,8 S; die Verteilungsfunktion der Sedimentationskonstanten ist sehr eng.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beukers, R. u. *W. Berends* (Biochem. and Biophys. Labor., Technol. Univ. Delft, Niederlande). **Die Einflüsse von UV-Bestrahlung auf Nucleinsäuren und ihre Komponenten.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 181–189, 1961.)

Nach neueren Erkenntnissen wird eine reversible Hydratisierung der Pyrimidine Uracyl und Cytosin allgemein als die wesentliche Reaktion als Folge schwacher UV-Bestrahlung angesehen. Nun ließ sich das Auftreten einer wesentlich schnelleren Reaktion der Pyrimidine nachweisen. Diese Umwandlung scheint reversibel zu sein, solange UV-Bestrahlung angewandt wird. Das Ausmaß dieser Umwandlung ist abhängig von äußeren Bedingungen. Sauerstoff und paramagnetische Ionen haben inhibierenden Einfluß. Thymin, das in wäßriger Lösung ziemlich vollständig unempfindlich gegenüber kleinen Dosen von UV-Bestrahlung ist, konnte in großem Ausmaß umgewandelt werden, nur mußte in einer schnell eingefrorenen Lösung bestrahlt werden. Die Wiederholung der UV-Bestrahlung nach Auftauen verursachte eine Rückwandlung in Thymin. Eine Hypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen wurde ausgearbeitet. Nach dieser besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Singulett- und Triplett-Zuständen der Reaktionskomponenten. Wurde von einer schnell eingefrorenen wäßrigen Lösung des Thymins ausgegangen, so konnte das Bestrahlungsprodukt isoliert und als Dimer identifiziert werden. Es werden noch Experimente beschrieben, die stark für das Auftreten ähnlicher Dimerisationen in Desoxyribonucleinsäure und Apurinsäure als Folge der Einwirkung kleiner Dosen von UV-Bestrahlung sprechen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Burgi, W. u. *K. Schmid* (Dept. of Med., Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Isolierung und Eigenschaften von Zink-α_2-Glycoprotein des normalen menschlichen Plasmas.** (J. Biol. Chem. **236**, 1066–1074, 1961.)

Zn-α_2-Glycoprotein, eines der drei S-α_2-Glycoproteine des normalen menschlichen Plasmas von niedrigem Molekulargewicht, wurde aus der COHN-Fraktion VI isoliert und durch die Löslichkeitsmethode und Chromatographie an Diäthylaminoäthyl-Cellulose und AMBERLITE IRC-50 gereinigt. Dieses Protein erschien homogen nach den Ergebnissen von Analysen durch Elektrophorese und in der Ultrazentrifuge, in einem p_H-Bereich von 3,9–11, ferner durch NH_2- und COH-Aminosäurenendgruppen-Bestimmungen. Das Molekulargewicht von 41 000 wurde aus der Sedimentationskonstante (3,3 *S*) ermittelt, das partielle spezifische Volumen zu 0,706 ml/g und die intrinsic-Viskosität zu 0,053 $(g/100\ ml)^{-1}$ berechnet. Der isoelektrische Punkt des Zn-α_2-Glycoproteins liegt zwischen p_H 3,8 und 3,9, der isoionische Punkt bei p_H 4,5. Dieses Glycoprotein wurde weiter durch seine chemische Zusammensetzung charakterisiert: Polypeptidanteil ~ 85%, Sialsäure ~ 7%, Mannose und Galactose ~ 7%, Glucosamin ~ 4% und Fucose ~ 0,2%. Hinsichtlich der Aminosäurenzusammensetzung fallen der sehr hohe Gehalt an Tryptophan (4,7%) und Tyrosin (5,9%) auf, was mit dem Extinktionskoeffizienten von 18 übereinstimmt. Da als COH-Aminosäuren-Endgruppen 0,7 Mol Serin je Mol Protein nachgewiesen wurden, wird vermutet, daß eine Polypeptidkette vorliegt. Die NH_2-Aminosäurenendgruppe reagierte nicht mit Dinitrofluorbenzol. Das Dinitrophenyl-Derivat dieses Plasmaproteins löste sich in Wasser. Löslichkeitsuntersuchungen an Zn-α_2-Glycoprotein wurden in einem weiten Bereich von Zinkacetat und Bariumacetat-Konzentrationen durchgeführt, wobei sich grundsätzliche Aussagen über das empirische Verfahren zur Trennung der Proteine der Fraktion VI voneinander gewinnen ließen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Finamore, F. J. u. *E. Volkin* (Isotope and Metabolism Res. Labor., Southern Illinois Univ., Carbondale, Ill., USA). **Einige chemische Eigenschaften der Ribonucleinsäuren aus Amphibien-Eiern.** (J. Biol. Chem. **236**, 443–447, 1961.)

Die Gesamt-Ribonucleinsäure (RNS) von reifen Ovarien von Rana catesbieana ist aus wenigstens zwei Hauptfraktionen zusammengesetzt: eine davon ist löslich in kalter 0,5-mol. Perchlorsäure, die andere ist unlöslich bei der gleichen Konzentration der Säure. Jede macht roh etwa die Hälfte des gesamten Gehaltes an RNS aus. Die Untersuchung der Mononucleotid-Zusammensetzung der zwei Typen der RNS durch Säulenchromatographie nach Alkali-Hydrolyse zeigt, daß sie sich im wesent-

lichen darin unterscheiden, daß die säurelösliche RNS relativ weniger Cytidyl- und Guanyl-Säure enthält, jedoch mehr Adenyl- und Urydyl-Säure, als die säureunlösliche RNS. Die säurelösliche RNS ergibt außerdem 5′-Adenylsäure und 5′-Urydylsäure zusätzlich zu den erwarteten 2′- und 3′-Mononucleotiden, während hingegen die säureunlösliche RNS nur die normalen 2′ -und 3′-Mononucleotide nach ähnlicher Behandlung liefert. Eine wesentliche Ähnlichkeit zwischen beiden Typen von RNS besteht darin, daß keine bei längerer Behandlung mit Alkalien quantitativ in Mononucleotide hydrolysiert werden kann. Etwa 80% der säurelöslichen RNS läßt sich in Form von Mononucleotiden isolieren, daneben werden mindestens 7 andere Verbindungen erhalten, während 90% der säureunlöslichen RNS in Form von Mononucleotiden gewonnen wird, zusammen mit wenigstens sechs anderen Verbindungen. Die unbekannten Verbindungen der säurelöslichen RNS differieren von denen der säureunlöslichen RNS hauptsächlich hinsichtlich der spektrophotometrischen Quotienten und des Phosphorgehaltes. Die Ergebnisse zeigen, daß beide RNS-Fraktionen von reifen Fischeiern relativ hohe Anteile an Bindungen enthalten, die gegenüber der Alkali-Hydrolyse widerstandsfähig sind, ferner daß die Bindungen bei den beiden Typen unterschiedlich sein können.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraenkel-Conrat, H. (Virus Labor., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Chemische Modifizierung der Virus-Ribonucleinsäure. 1. Mitt.: Alkylierungsmittel.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 169–180, 1961.)

Ribonucleinsäure des Tabakmosaikvirus wurde mit verschiedenen Alkylierungsmitteln behandelt, hinsichtlich des Umfanges und der Art der Reaktion untersucht, soweit dies radioaktive Reagenzien ermöglichten, und dann nach der Rekonstitution geprüft. Hinsichtlich des Reaktionsvermögens gegenüber Ribonucleinsäure ergab sich folgende Reihenfolge: Senfgas > Dimethylsulfat > Epoxyd > Jodacetat. Sämtliche Reagenzien zeigten die größte Affinität gegen Guanin, Senfgas und Äthylenoxyd reagierten sogar fast ausschließlich mit Guaninresten, während Jodacetat eine ziemliche Alkylierung von Guanin und Adenin hervorrief. Um 73% Inaktivierung zu erreichen, mußten von sämtlichen Reagenzien 1–3 Reste in ein intaktes Molekül der Ribonucleinsäure eingeführt werden. Nur eines der Reagenzien, nämlich Dimethylsulfat, verursachte das Auftreten von Mutanten. Die Bedeutung dieser Ergebnisse wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fredericq, E., A. Oth u. *F. Fontaine* (Inst. of physic. Chem. and Anti-Cancer Centre, Univ. Liège, Belgien). **Das UV-Spektrum von Desoxyribonucleinsäuren und ihrer Konstituenten.** (J. Mol. Biol. **3**, 11–17, 1961.)

Die Spektren von Desoxyadenyl-, Desoxyguanyl-, Desoxycytidyl- und Desoxythymidyl-Säuren wurden bei den p_H-Werten 1, 2, 3, 5 und 7 im Bereiche zwischen 220 und 310 mμ aufgenommen. Das Spektrum der in 0,1 n-Essigsäure bei $p_H = 3$ denaturierten Thymus-Desoxyribonucleinsäure (niedrige Konzentration) ist fast identisch mit demjenigen, das sich durch Berechnung aus ihren Konstitutions-Nucleotiden ergibt. Das Verhältnis der Adsorption der Desoxyribonucleinsäure bei 260 und 280 mμ erreicht einen konstanten Wert in der Nähe von p_H 3, der charakteristisch für das molare Verhältnis der Basen ist. Hieraus ergibt sich wahrscheinlich die Möglichkeit für eine Schnellmethode zur Bestimmung der Basen-Zusammensetzung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grossman, L., S. S. Levine u. *W. S. Allison* (Graduate Dept. of Biochem., Prandeis Univ., Waltham, Mass., USA). **Die Reaktion von Formaldehyd mit Nucleotiden und T 2-Bakteriophagen-Desoxyribonucleinsäure.** (J. Mol. Biol. **3**, 47–60, 1961.)

Der Mechanismus der Reaktion von Ribo- und Desoxyribonucleotid mit Formaldehyd wurde hinsichtlich der Kinetik, p_H-Optima und Strukturspezifität untersucht. Es zeigte sich, daß Formaldehyd nur mit denjenigen Nucleotiden reagiert, die Aminogruppen tragen. Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion wie auch die Geschwindigkeit von Vorwärts- und Rückwärts-Reaktion wurden ermittelt. Der Unterschied in der Reaktivität der Ribo- und der Desoxyribo-Nucleotide gegenüber Formaldehyd ist vernachlässigbar gering mit Ausnahme der Guanin-, -Ribo- und -Desoxyribo-Nucleotide. Daß 5′-dGMP schneller reagiert als 5′-GMP, wurde einer sterischen Störung der Hydroxymethylierung und Protonisation der Aminogruppe durch die 2′-Hydroxylgruppe zugeschrieben. Darüberhinaus scheint die Hydroxymethylierung des Nucleotids p_H-abhängig zu sein, da die Reaktion durch Basen katalysiert wird. Der Einfluß von Formaldehyd auf thermische Übergänge in Desoxyribonucleinsäure wurde untersucht unter Verwendung von spektrophotometrischen, viskosimetrischen und immunologischen Methoden. Der Hydroxymethylierung geht Denaturierung voraus, und sie erniedrigt die Temperatur für thermische Übergänge. Die Herabsetzung der Denaturierungstemperatur für die Bakteriophagen-Desoxyribonucleinsäure wird auf die Störung des Gleichgewichtes zwischen nativer und denaturierter Desoxyribonucleinsäure durch Formaldehyd zurückgeführt, indem Hydroxymethylierung des Amino-Stickstoffs eintritt, der mit den Purin- und Pyrimidin-Ringen verbunden ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hagen, U. (Biophysik. Abt., Heiligenberg-Inst., Heiligenberg/Baden). **Viskosität der Thymus-Desoxyribonucleinsäure in röntgenbestrahlten Ratten.** (Naturwiss. **47**, 601, 1960.)

Da in dem Gesamtextrakt des Thymus der Verlust niedermolekularer Bruchstücke der DNS vermieden wird, zeigen die Versuche in vivo wie frühere in vitro ein Absinken der spezifischen Viskosität der DNS. Bei Inkubation bei 37° ändern sich die Werte in den nächsten 8 Stunden nicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kendrew, J. C. (Dept. of Physics, M. R. C. Unit., Cavendish Labor., Free School Lane, Cambridge, Großbritannien). **Die Struktur globulärer Proteine.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1517–T 1519, 1960.)

Der Verfasser untersuchte Myoglobin sowie auch solches, in welches Atome mit hohem Atomgewicht eingebaut waren, wobei bei der röntgenographischen Untersuchung eine sehr hohe Auflösung benutzt wurde. Dabei ergab sich eine Struktur von der Art leerer Röhren bzw. man erhielt einen Nachweis für die Helixstruktur. Von der Primärstruktur (Reihenfolge der Aminosäuren) wird eine Sekundärstruktur unterschieden (helixähnliche Anordnung)

wie eine dritte Strukturform, die die dreidimenale Anordnung der Polypeptidabschnitte regelt, ner eine vierte Struktur, die die Anordnung der tereinheiten im gesamten Molekül regelt.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lerman, L. S. (Med. Res. Council Unit for ol. Biol., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **rukturbetrachtungen über die Wechselwirkung n Desoxyribonucleinsäure und Acridinen.** (J. Mol. ol. **3**, 18–30, 1961.)
Wird Desoxyribonucleinsäure (DNS) in Lösung it kleinen Mengen von Acridin, Proflavin oder ridinorange zusammengebracht, so tritt dabei e merkliche Verstärkung der Viskosität und eine rminderung des Sedimentationskoeffizienten der NS auf. Diese Änderungen sind entgegengesetzt njenigen, die auf der Grundlage von Acridierung er einfachen elektrostatischen Effekten zu erwarn wären. Charakteristische Änderungen, die eine trächtliche Modifizierung der gewöhnlichen Helixruktur der DNS erwarten lassen, werden bei der ufnahme der Röntgendiagramme von Fasern des omplexes mit Proflavin beobachtet. Es wird geschlossen, daß diese Verbindungen die möglichen utagene sind, die zwischen benachbarten Nucleodpaar-Lagen durch Dehnung und Abwicklung des esoxyribose-Phosphat-Gerüstes eingelagert sind. ie hydrodynamischen Änderungen sind die Folge r verminderten Krümmung zwischen den Schichn, der Dehnung des Moleküls und der verminderin spezifischen Masse. Die Effekte sind bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen reversibel. Die ngenommene Strukturänderung verträgt sich mit en normalen Vorbehalten über Bindungslängen, Winkeln und bindungsfreien Kontakten, sowie mit er Aufrechterhaltung der wasserstoffgebundenen asenpaare, die senkrecht zur Molekelachse stehen. in anderer einfacherer geladener Farbstoff, Pinavanol, bewirkt diese Einlagerungseffekte nicht, ndern ergibt nur geringe Viskosität und erhöhten edimentationskoeffizienten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meyer, F., R. P. Mackal, M. Tao u. *E. A. Evans*, . (Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Chicago, ll., USA). **Infektiöse Desoxyribonucleinsäure aus -Bacteriophage.** (J. Biol. Chem. **236**, 1141–1143, 961.)
Durch Behandlung mit Harnstoff konnten aus 2- und λ-Bacteriophage Präparate gewonnen erden, die gegenüber Protoplasten und intakten akterien-Wirtszellen infektiös waren. λ-Bacteriohage ergibt nach Behandlung mit Phenol ein räparat, das hauptsächlich aus Desoxyribonucleinäure besteht, die gegenüber Protoplasten infektiös irkt, jedoch nicht gegenüber intakten Bakterien-Wirtszellen. Die Prüfung von Zusammensetzung nd Struktur der λ-Desoxyribonucleinsäure zeigt, aß sie die übliche Zweistrang-Konfiguration beitzt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Medley, J. A. u. *D. K. Ramsden* (Wool Ind. Res. Assoc., Torridon, Headingley, Leeds, Großbritannien). **Diffusion einiger Sulfosäuren in Keratin bei Gegenwart von Wasser und Alkoholen.** J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1311–T 1322, 1960.)
Alkylbenzolsulfonationen dringen aus wäßriger Lösung in Hornkeratin rascher ein, wenn der wäßrigen Lösung n-Propanol oder n-Butanol zugesetzt wird. Der Effekt ist um so größer, je länger die Alkylgruppe des Alkohols ist. Es wird angenommen, daß die Beschleunigung durch den Alkohol auf dessen die Quellung verstärkender Wirkung beruht.
Die Versuche wurden unter Benutzung der radioaktiven Indizierung durchgeführt, d. h. mit Hilfe von Sulfonsäuren, bei deren Synthese der benutzten Schwefelsäure radioaktive Sulfate zugefügt worden waren. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Nakagaki, M. u. *K. Muragishi* (Fac. of Sci. of Living, Osaka City Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Kolloidchemische Untersuchungen an Stärken. 3. Mitt.: Dynamische Viskosität und dynamische Steife von Stärkelösungen.** (Bull. Chem. Soc. Japan **34**, 316–319, 1961.)
Die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Viskosität und der dynamischen Steife wurde an drei- und fünfprozentigen Stärkepasten unter Verwendung eines koaxialen Rheometers für Kartoffelstärke, Süßkartoffelstärke und Reisstärke bei 30° bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit *Maxwells* Vierelementenmodell und mit *Rouses* Modell verglichen. In keinem Fall konnten dadurch die experimentellen Ergebnisse erfüllt werden. Strukturänderung der Paste in Abhängigkeit von der Frequenz wird vermutet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peters, L. (Dept. of Text. Ind., Leeds Univ., Leeds, Großbritannien). **Eine verallgemeinerte Theorie der Bindung von Säure oder Alkali an Wollkeratin.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1290–T 1301, 1960.)
Die *Donnan*sche Theorie wird in verallgemeinerter Form zur Beschreibung der Titrationskurve eines unlöslichen Proteins herangezogen, welches nicht gleichviel Carboxyl- und Aminoendgruppen besitzt. Es wird der Schluß gezogen, daß Kalium- und Chlorionen mit Keratin keine Verbindung eingehen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reichmann, M. E. u. *D. L. Matt* (Res. Station, Res. Branch, Canada Dept. of Agricult., Vancouver, B. C., Canada). **Der Einfluß von Substitution der Sulfhydrylgruppen auf die makromolekulare Struktur des Kartoffelvirus. 10. Mitt.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 153–159, 1961.)
Lösungen von Kartoffelvirus *X* verloren ihre Strömungsdoppelbrechung, wenn sie im Überschuß mit Lösungen von p-Chloromercuribenzoat oder von Silbernitrat in Tris-Puffer vermischt wurden. Die Sedimentationsdiagramme zeigten, daß der Virus in seine Proteinuntereinheiten aufgespalten wurde. Bei Gegenwart eines Unterschusses an p-Chloromercuribenzoat war aus dem Sedimentationsdiagramm zu erkennen, daß der Abbau des Virus durch direkte Spaltung der Proteinuntereinheiten verlief. Silbernitrat in Tris-Puffer erzeugte zunächst größere Abbau-Zwischenstufen. Wurden die Lösungen des Virus 24 Stunden lang Natriumjodacetat ausgesetzt, so behielten sie ihre Strömungsdoppelbrechung, und die Virusteilchen waren in großem Umfange gegen den Abbau durch das anschließend zugesetzte p-Chloromercuribenzoat geschützt. Es wird geschlossen, daß die Sulfhydrylgruppen räumlich in der Nähe der Bindungen zwischen den Proteinuntereinheiten lokalisiert, jedoch nicht direkt an der Bindung beteiligt sind. Werden diese jedoch substituiert, z. B. durch Mercuribenzoat, so tritt dabei eine Wechselwirkung mit den Bindungen ein, die zum Abbau des Virusteilchens führt. Kleine Radikale, wie z. B. Acetyl-

gruppen, bewirkten keinen Abbau. Silbernitrat in Tris-Puffer nahm eine Zwischenstellung hinsichtlich des Abbauvermögens ein. In diesem Falle führte vollständige Substitution zum Abbau, während teilweise Substitution nur wenig Einfluß hatte. Die Anzahl der Sulfhydrylgruppen wurde zu 5400 je Virusteilchen oder 8 je Proteinuntereinheit bestimmt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rossi-Fanelli, A., E. Antonini u. *A. Caputo* (Inst. of Biochem., Univ., Roma, Italien). **Untersuchungen über die Beziehung zwischen molekularen und funktionellen Eigenschaften des Hämoglobins. 1. Mitt.: Der Einfluß von Salzen auf das Molekulargewicht des Human-Hämoglobulins.** (J. Biol. Chem. **236**, 391–396, 1961.)

Der Einfluß von Salzen auf Hämoglobin von Erwachsenen wurde mittels Lichtstreuungs- und Sedimentationsbestimmungen untersucht. In starken Salzlösungen dissoziieren Hämoglobin und Oxyhämoglobin anscheinend in größerem oder geringerem Maße in Untereinheiten, wenn die Salzkonzentration gesteigert wird. Das durchschnittliche Molekulargewicht von 40000, das sich aus der Lichtstreuung bei den höchsten der untersuchten Salzkonzentrationen ergab, zeigt, daß die Mehrheit der Hämoglobinmolekeln in dissoziierter Form vorliegt. Die Abnahme der Sedimentationskonstante von 4,6 S in 0,1-mol. NaCl-Lösung auf 3,3 S in 2-mol. NaCl-Lösung liefert eine starke zusätzliche Stütze für die aus den Lichtsteuungsmessungen gezogene Schlußfolgerung.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rossi-Fanelli, A., E. Antonini u. *A. Caputo* (Inst. of Biochem., Univ., Roma, Italien). **Untersuchungen über die Beziehung zwischen den molekularen und den funktionellen Eigenschaften des Hämoglobins. 2. Mitt.: Der Einfluß von Salzen auf das Sauerstoffgleichgewicht in Human-Hämoglobin.** (J. Biol. Chem. **236**, 397–400, 1961.)

Der Einfluß verschiedener Salze auf die funktionellen Eigenschaften des Hämoglobins von Erwachsenen wurde untersucht. Sowohl die Form der Sauerstoff-Gleichgewichtskurve wie auch die Sauerstoffaffinität sind Funktionen der Salzkonzentration des Mediums. Die Form der Kurve entspricht einem Wert von n (in der Gleichung von *Hill*) von etwa 1,4 bei Abwesenheit von Salzen und einem Wert von mehr als 3 bei den höchsten der angewandten Salzkonzentrationen. Bei niedrigen Salzkonzentrationen steigt der $p^1/_2$-Wert stets mit der Salzkonzentration an und hängt ab von der Art des Salzes. Bei hoher Salzkonzentration ergibt sich eine stärkere Abhängigkeit von $p^1/_2$ von der Art des Salzes. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sarkar, N. K. u. *A. L. Dounce* (Dept. of Biochem., Univ. of Rochester School of Med. and Dentistry, Rochester, N. Y., USA). **Spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Formaldehyd mit Desoxyribonuclein- und Ribonucleinsäure.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 160–169, 1961.)

1. Die Formaldehydreaktion nach *Fraenkel-Conrat* wurde als Maß für den Grad der Denaturierung von Kälberthymus-Desoxyribonucleinsäure verwendet, die Hitze- oder p_H-Änderung ausgesetzt war. Unter geeigneten Bedingungen ist die Formaldehydreaktion zumindest ebenso empfindlich oder gar empfindlicher als Viskositätsmessungen, hinsichtlich des Nachweises des Denaturierungsgrades der DNS. 2. Bei Verwendung der Formaldehydreaktion als Indikator für die Denaturierung der DNS wurde festgestellt, daß keine sehr scharfe Übergangstemperatur für die Umwandlung der nativen in denaturierte DNS auftritt, außer wenn die Erhitzungszeit kurz gehalten wird. DNS denaturiert ziemlich vollständig bei 60°, wenn die Erhitzung hinreichend lange durchgeführt wird. 3. Mit Hilfe des gleichen Indikators lassen sich eine reversible und eine irreversible Stufe der Denaturierung bei DNS unterscheiden. Die Umkehr der reversiblen Denaturierung tritt bei p_H-Einstellung auf 8,5 ein. 4. Die Reaktion mit Formaldehyd wurde für wärmedenaturierte Kälberthymus-DNS, die durch Alkoholfällung aus 1-mol. NaCl-Lösung isoliert war, mit der von Ribonucleinsäure verglichen. Beide Präparate verhielten sich ziemlich ähnlich. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schön, H. u. *B. Rässler* (Mediz. Univ.-Klinik, Erlangen). **Untersuchungen über die Aktivierbarkeit des Trypsins durch zweiwertige Kationen.** (Naturwiss. **48**, 52, 1961.)

Trypsin ist nach den Versuchen ein partiell metall-aktivierbares Ferment, bei welchem zweiwertige Kationen die spezifische räumliche Struktur erhalten. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Staehelin, M. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Basel, Schweiz). **Untersuchung der Nucleotid-Sequenzen in Ribonucleinsäuren. 1. Mitt.: Trennung der Oligo-Nucleotide an DEAE-Cellulose.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 11–19, 1961.)

Beschrieben wird eine Methode zur Trennung der Mono- und Oligo-Nucleotide an DEAE-Cellulose, wobei zum Eluieren Ammoniumbicarbonat-Puffer verwendet wird. Es ließen sich damit sämtliche Mono-, Di- und Tri-Nucleotide in einer durch Pancreas-Ribonuclease gespaltenen Lösung von Ribonucleinsäure identifizieren. Beschrieben wird ferner die Trennung der Mono-, Di- und Tri-Phosphate von Adenosin, Guanosin, Cytidin und Uridin, ebenso wie die von Uridyl- und Pseudo-Uridylsäure. Die verschiedenen Bedingungen und die Abhängigkeit der Elution von der Salzkonzentration werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Staehelin, M. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ., Basel, Schweiz). **Untersuchungen über die Nucleotid-Sequenzen in Ribonucleinsäuren. 2. Mitt.: Spektroskopische Eigenschaften der Oligo-Ribonucleotide.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 20–26, 1961.)

Beschrieben werden einige optische Eigenschaften von Di- und Tri-Nucleotiden von Ribonucleinsäure. Es wurden Oligo-Nucleotide hergestellt, in denen die Phosphat-Endgruppe entfernt war, und ihre chromatographische Trennung an DEAE-Cellulose wurde durchgeführt. Nach Hydrolyse mit Schlangengift-Diesterase konnte ein Absorptionsanstieg bei 260 mμ für sämtliche Di- und Tri-Nucleotide festgestellt werden. Der höchste Anstieg wurde bei den Trinucleotiden beobachtet, die 2 Adeninreste enthielten. Die Form des Spektrums ändert sich bei der Hydrolyse, da Absorptionsanstieg in unterschiedlichem Grade bei verschiedenen Wellenlängen eintritt, entsprechend der Art der vorliegenden Basen. Das Ausmaß des hyperchromatischen Effektes bei 260 mμ wurde zur Berechnung der molekularen Extinktionskoeffizienten der intakten Oligo-Nucleotide verwendet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Staehelin, M. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Basel, Schweiz). **Untersuchungen über die Nucleotid-Sequenzen in Ribonucleinsäuren. 3. Mitt.: Anteile der Oligo-Nucleotide bei Spaltung durch Pancreas-Nuclease.** (Biochim. Biophys. Acta **49**, 27–35, 1961.)

Für verschiedene Ribonucleinsäuren wurden die Anteile der Mono-, Di- und Tri-Nucleotide bei Spaltung durch Pancreas-Ribonuclease untersucht und verglichen mit denjenigen Werten, die aus der natürlichen Verteilung dieser Basen zu erwarten waren. Bei sämtlichen Nucleinsäuren, die untersucht wurden, differierten die bestimmten Anteile von den erwarteten. In den Nucleinsäuren von Hefe und von Tabakmosaikvirus ergaben sich beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Anteile einiger isomerer Tri-Nucleotide. Gelberüben-Mosaikvirus zeigte außerdem Unterschiede hinsichtlich des Gehaltes an verschiedenen Dinucleotiden. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Nucleotide in Ribonucleinsäuren in einer spezifischen Anordnung vorliegen, wobei manche Sequenzen häufiger auftreten als andere.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sueoka, N. (Biol. Labors., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Variation und Heterogenität der Basen-Zusammensetzung von Desoxyribonucleinsäure. Eine Zusammenstellung alter und neuer Daten.** (J. Mol. Biol. **3**, 31–40, 1961.)

Aus der Zusammenstellung älterer und einiger neuerer Ergebnisse über die Basen-Zusammensetzung der Desoxyribonucleinsäuren aus verschiedenen Organismen ergeben sich einige allgemeine Gesichtspunkte über ihre Variation und Heterogenität: (1) Bei verschiedenen Bakterien variiert der mittlere Guanin-Cytosin-Gehalt der Desoxyribonucleinsäure (G-C-Gehalt) von 25 bis 75%, und dieser Befund erstreckt sich auch über den Bereich des mittleren G-C-Gehalts der Desoxyribonucleinsäure der höheren Organismen. (2) Phylogenetische Beziehungen lassen sich in mittleren G-C-Gehalt erkennen. (3) Die Verteilung des G-C-Gehaltes der Desoxyribonukleinsäure-Molekeln eines Organismen ist im allgemeinen unimodal, und der Bereich ist relativ eng. (4) Ist der mittlere G-C-Gehalt der Desoxyribonucleinsäuren von zwei verschiedenen Arten von Bakterien um 10% verschieden, so liegen einige Molekeln der Nucleinsäure mit gleichem G-C-Gehalt vor, die beiden Arten gemein sind. (5) Die geringe Heterogenität der Basen-Zusammensetzung unter den Desoxyribonucleinsäuren-Molekeln eines Organismen scheint für kleinere Bezirke innerhalb der Molekeln zu gelten. Die genetischen Folgerungen aus den einzelnen Punkten werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Young, J. D. u. *F. H. Carpenter* (Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Isolierung und Charakterisierung der durch die Wirkung von Trypsin aus Insulin gebildeten Produkte.** (J. Biol. Chem. **236**, 743–748, 1961.)

Es werden verschiedene Verfahren zum Verfolgen des Verlaufs der Reaktion zwischen Trypsin und Insulin beschrieben. Die Bedingungen wurden ermittelt, bei denen die tryptische Hydrolyse des Insulins ziemlich vollständig innerhalb von 2 Stunden bei 25° verläuft. Die Produkte der Einwirkung von Trypsin auf Rinder-Insulin, nämlich Alanin, ein Heptapeptid (Gly.Phe.Phe.Tyr.Thr.Pro.Lys.) und Desoctapeptid-Insulin, wurden durch Säulenchromatographie in ziemlich homogene Fraktionen getrennt. Diese Produkte wurden durch ihre quantitative Aminosäurenzusammensetzung charakterisiert. Weder das Desoctapeptid-Insulin noch das Heptapeptid, sei es allein oder zusammen, zeigten merkliche Aktivität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Allen, G., G. Gee u. *J. P. Nicholson* (Chem. Dept. Univ., Manchester, Großbritannien). **Die Mischbarkeit von Polymeren. 2. Mitt.: Mischbarkeit und Mischungswärme von flüssigen Poly-Isobutenen und Siliconen.** (Polymer **2**, 8–17, 1961.)

Die Mischungswärmen wurden für die flüssigen niedermolekularen Polyisobutene und Poly-Dimethyl-Siloxane bei 50° und 100° im Zusammensetzungsbereich bestimmt, in dem sie mischbar waren. Die partiellen Molwärmen und Entropien wurden für den Übergang über die Phasengrenze berechnet. Die Mischungswärmen lassen sich in der Größenordnung mit den Werten vergleichen, die sich durch die Gleichung von *Van Laar* u. *Hildebrand* voraussagen lassen, was vermuten läßt, daß willkürliche Mischung eintritt. Im scharfen Gegensatz dazu sind die Entropien für den Übergang viel geringer als die Werte, die sich aus einer Näherung für willkürliche Mischung berechnen lassen, und die Gleichung von *Flory-Huggins* versagt hinsichtlich der Voraussage des Verlaufs der Koexistenz-Kurve. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bamford, C. H. (Courtaulds Res. Labor., Maidenhead, Großbritannien). **Synthetische Polypeptide und Proteine.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1527–T 1538, 1960.)

Es wird über Versuche berichtet, die an Hand von Untersuchungen synthetischer Peptide das Problem der α-Helix behandeln. Bei Filmen aus neuen synthetischen Polypeptiden, die unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel hergestellt worden sind, wird gezeigt, daß auch auf diese die von *Astbury, Dickenson* und *Bailey* benutzte Bezeichnung „Cross-β-Form" angewendet werden kann. Auch Röntgendiagramme bestätigen diese Annahme. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Berlin, A. A. u. *B. S. El'tsefon* (Labor. f. Polymere, Techn. Inst. d. Fleisch- u. Milchindustr., Moskau, UdSSR). **Mechanochemische Untersuchungen. 4. Mitt.: Untersuchung des Abbaues von Polystyrol in Lösungen unter dem Einfluß von Ultraschall.** (Polymer Sci. USSR **1**, 247–258, 1961.)

Die Kinetik des Abbaues wurde für drei Polystyrolproben von unterschiedlichen Molekulargewichtsmittelwerten unter dem Einfluß von Ultraschall (5–400 W/cm²) untersucht. Ein allgemeinerer Abbruchparameter wurde abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Birshtein, T. M. (Inst. f. Hochmol. Verbb. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR). **Innere Drehung und physikalische Eigenschaften von Polymer-Ketten. 16. Mitt.: Die mittlere optische Anisotropie von isotaktischen Vinylpolymer-Molekeln.** (Polymer Sci. USSR **1**, 276–287, 1961.)

Die optische Anisotropie von stereospezifischen Polymeren in den Polyvinyl-Reihen mit achsensymmetrischen Seitenketten läßt sich mittels einer Näherung für Rotationsisomere berechnen, wobei

mittels einer modifizierten Form der *Izing*schen Matrizen-Methode sämtliche wesentliche Wechselwirkungen in der Kette Berücksichtigung finden. Im Falle von isotaktischen Polymeren, die in der Form von 3_1-Spiralen kristallisieren, ist das Problem auf die Berechnung der Determinanten 5. Ordnung reduziert. Die optische Anisotropie eines isotaktischen Polymers ist proportional der optischen Anisotropie der Monomereinheit in den Achsen der 3_1-Spirale sowie der mittleren Anzahl der aufeinanderfolgenden Monomereinheiten, die in der gleichen Konfiguration vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Birshtein, T. M. u. *O. B. Ptitsyn* (Inst. f. Hochmol. Verbb. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR). **Stereospezifität der Polymeren als Funktion der Polymerisationsbedingungen.** (Polymer Sci. USSR **1**, 288–294, 1961.)

Die Wechselwirkung zwischen den nächsten, nicht aneinanderstoßenden R-Gruppen in Polymeren des Typus (—CH_2—CHR—) muß zu einer Wechselbeziehung zwischen den aufeinanderfolgenden Zusätzen von Monomereinheiten führen. Die Existenz einer solchen Wechselbeziehung spricht für die Erscheinung der Stereoblock-Makromolekeln, die abwechselnd isotaktische und syndiotaktische Sequenzen besitzen und gebildet werden durch homogene Polymerisation in einem schlechten Lösungsmittel, wo der stereospezifische Einfluß von Katalysator und Ende der wachsenden Kette beträchtlich ist. Die Eigenschaften von Polymeren in Lösungen ermöglichen die Bestimmung der Mikrotaktizität von Makromolekeln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Carlson, S., K. H. Husman u. *J. Hüter* (Hygiene-Inst. d. Johannes-Gutenberg-Univ., Mainz). **Zur Filterung von Keimen aus der Luft mit keramischen Materialien.** (Zbl. biol. Aerosol-Forschg. **9**, 331–356 1960/61).

Eine Literaturübersicht der Filterarten und ihrer Leistungen läßt keramische Filter als am brauchbarsten erkennen. Drei neue Filtermaterialien unterschiedlicher Dicke und Formen, nämlich „Carbo", „Aerolith" und „SC" wurden daher auf ihre Filterwirksamkeit gegenüber einem künstlichen Keimaerosol untersucht und gleichzeitig ihr Luftwiderstand bei verschiedener Luftgeschwindigkeit und Feuchtigkeit geprüft. Mit zunehmender Körnungsgröße und damit mit vergrößerndem Porenvolumen des Materials verringerte sich die Filterwirksamkeit; mit zunehmender Luftgeschwindigkeit und relativer Feuchtigkeit wurde sie schlechter. Mit der Schichtdicke des Materials wurde die Filterwirksamkeit größer. In dreistündigen Versuchen bakteriendicht gemachte Filter blieben unter extremen Bedingungen 24 Stunden lang unverändert wirksam. Infolge Verstopfen der Poren mit Keimen nahm bei diesen Langversuchen die Filterleistung jedoch beträchtlich ab. Vor allem die „Aerolith"-Filter erscheinen als optimales keramisches Filtermaterial infolge der guten Bakterienfilterwirkung, verbunden mit chemisch inerten Eigenschaften, Unquellbarkeit, leichter Reinigungsmöglichkeit und Regenerierbarkeit.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hellström, B. (LKB-Produkter Fabriksaktiebolag, Stockholm, Schweden). **Das „Ultratom". Ultramikrotom.** (Science Tools, Stockholm, **7**, 10 bis 17, 1960.)

Nach umfassender Diskussion der zu stellenden Anforderungen und einer Übersicht der grundlegenden Bauprinzipien der Einrichtung werden eine Reihe ihrer wichtigeren Konstruktionselemente einschließlich der elektrischen Ausrüstung beschrieben. Die ausgezeichnete Arbeitsweise der Apparatur wird dargelegt an Querschnitten durch das Mittelstück der Spermatozoen eines Insekts und durch den Bac. subtilis aus 6stündiger Agarkultur (Demonstration vieler Details an der Wandung).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Barlow, A., R. S. Lehrel u. *J. C. Robb* (Chem. Dept., Univ. Edgbaston, Birmingham, Großbritannien). **Direkte Prüfung des Polymerabbaues durch Gaschromatographie. 1. Mitt.: Anwendungen auf die Analyse und Charakterisierung von Polymeren.** (Polymer **2**, 27–40, 1961.)

Zwei Verfahren des Polymerabbaues wurden unabhängig in einer konventionellen Gas-Chromatographie-Apparatur durchgeführt, wobei so vorgegangen wurde, daß das Trägergas die Abbauprodukte direkt in die Analysenkolonne brachte. Diejenige Methode, die Pyrolyse auf einem Faden anwandte, erwies sich am zweckmäßigsten, da jede Temperatur bis 1000° für den Abbau ausgewählt werden konnte. Für ein gegebenes Polymer geben die Chromatogrammserien bei einer Anzahl von Temperaturen eine schnelle und eindeutige Charakterisierung des Polymers. Quantitative Messungen an den Chromatogrammen von Copolymeren und Polymergemischen ermöglichen die Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit einer Genauigkeit, die größer ist als 2%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glazer, A. N. u. *E. L. Smith* (Labor. for the Study of Hereditary and Metabolic Disorders; Depts. of Biol. Chem. and Med., Univ. of Utah, Coll. of Med., Salt Lake City, Uh., USA). **Bestimmung von Cystin plus Cystein in Proteinen durch die Disulfid-Austauschreaktion.** (J. Biol. Chem. **236**, 416–420, 1961.)

Die Disulfidaustauschreaktion von Di-dinitrophenylcystein in konzentrierter saurer Lösung mit Cystin, einfachen Thiolen und einer Anzahl von Proteinen wurde untersucht. Dabei wurden die Einflüsse von Säurekonzentration, Temperatur und Proteinkonzentration auf Kinetik und Gleichgewicht der Austauschreaktion verfolgt. Es scheint, daß die Reaktion spezifisch für die Disulfid- und Thiolgruppen der Proteine ist. Keine Reaktion mit Methionin oder mit Proteinen ohne schwefelhaltige Aminosäuren ließ sich nachweisen. Die verschiedenen untersuchten Proteine waren stark unterschiedlich hinsichtlich der Austauschgeschwindigkeit mit Di-dinitrophenylcystin. Die Gleichgewichtswerte der Reaktion wurden benützt, um eine Methode zur exakten Bestimmung des Gehaltes an Cystin plus des Cysteingehaltes der Proteine auszuarbeiten. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den in der Literatur für die Cystin- plus Cystein-Gehalte von 12 verschiedenen Proteinen angegebenen Werten überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirschfeld, J. (The State Inst. f. Blood Group ...rology, Statens Rättskemiska Lab., Stockholm, ...weden). **Immunoelektrophorese – Verfahrens- ... und Anwendung auf die Untersuchung gruppen- ...zifischer Veränderungen der Sera.** (Science ...ols, Stockholm, **7**, 18–25, 1960.)

Mit dieser Kombination von Prinzipien der ...pierelektrophorese und der Antigen-Antikörper- ...aktion im 1%igen Agargel ist die Auftrennung ... elektrophoretischen Struktur von menschli- ...nem Serumeiweiß in etwa 30 Komponenten mög- ..., von denen einige in verschiedenen Sera ...hwankungen zeigen und dadurch eine Klassi- ...erung der Sera in 9 Hauptgruppen ermöglichen. ...ch kurzer Diskussion der beiden kombinierten ...inzipien wird das experimentelle Vorgehen ge- ...ildert in der Darstellung der anti-menschlichen ...munsera, des Agargels, der Pufferlösungen, der ...äparate auf den Objektträgern, aber auch der ...ktrophoretischen Trennung, der Antigen-Anti- ...rper-Diffusion und der Auswertung der Ver- ...che. Die Diskussion befaßt sich mit den hier ...wähnten Schwankungen verschiedener Sera teils ...rch das Haptogensystem [wie bei der Stärke- ...ektrophorese (s. *O. Smithies*, Biochem. J. **61**, ...9, 1956)], teils mit einem System gruppenspezifi- ...ner Komponenten, welche immunoelektrophore- ...ch nachzuweisen sind.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Persijn, J.-P. (Biochem. Sect., Lab. f. Pathol., ...niv. of Leiden, Niederlande). **Verbesserte Lö- ...ngsmittel zur Papierchromatographie von Thia- ...farbstoffen.** (Stain Techn. **36**, 27–30, 1961.)

Neben der häufigst benutzten Mischung 60:20:20 ...n t-Butylalkohol/Methylcellosolve/1% NH_4Cl in ...st. Wasser (Entwicklung 5 Tg.) werden bei der ...steigenden Arbeitsweise auch Versuche mit den ...schungen 40:40:20 bzw. 45:30:25 von t-Amyl- ...kohol/Butanon/1% NH_4Cl oder 2% Ameisen- ...ure in dest. Wasser (Entwicklung 1 bzw. 4 Tg.) ...er 70:5:25 von Butanon/Äthylalkohol/dest. ...asser (Entwicklung 1 Tg.) angestellt. Unter den ...rbstoffen ist Thionin-SO_2 dem Thionin über- ...gen; Azur A scheint sich nicht von Azur C zu ...terscheiden. Weitere Details über die Versuche ...issen in der Arbeit selbst nachgelesen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Jacubovic, A. O. u. *B. N. Brook* (Whatman Res. ...bor., W. & R. Balston Ltd., Maidstone, Kent, ...roßbritannien). **Anionenaustauscher auf Cellu- ...sebasis. 1. Mitt.: Herstellung und allgemeine ...genschaften.** (Polymer **2**, 18–26, 1961.)

Durch zwei Veresterungsprozesse wurde eine ...nzahl von Ionenaustauscherderivaten der Cellu- ...se synthetisiert. Einer dieser Prozesse beruht auf ...r Wirkung von Chloralkylaminen auf Alkali- ...llulose, während der andere auf der Reaktion ...r letzteren mit Aminoalkylhydrogensulfaten ba- ...rt. Die Reaktionsausbeuten waren hinsichtlich ...r Menge des verwendeten Aminoalkylierungs- ...ttels ziemlich gering (im allgemeinen etwa 30% ...r Theorie), was – wie festgestellt wurde – haupt- ...chlich auf die Nebenreaktionen zwischen dem ...agens und dem im Reaktionsgemisch vorliegen- ...n Alkaliüberschuß beruhte. Diese präparative ...thode ermöglicht die Herstellung einer großen Anzahl verschiedener Austauscher von unter- schiedlicher Basenstärke, obwohl keine quater- nären Verbindungen hergestellt wurden. Sämtliche Produkte waren faserförmig und zeigten Anionen- austauschvermögen bis zu 2 Milliäquivalente/g trocknem Cellulose-Derivat, ferner einen Quell- wassergehalt im Gleichgewicht zwischen 55 und 80%.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Bueche, A. M. u. *D. G. Flom* (General Electric Res. Labor., Schenectady, N. Y., USA). **Oberflächenreibung und dynamisch-mechanische Eigenschaften von Polymeren.** (Wear **2**, No. 3, 168–182, 1958; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 105–118, 1960.)

Es wurden Gleitversuche von Metallen auf Polymeren unter Schmierung bei einer Reihe verschiedener Geschwindigkeiten und Temperaturen durchgeführt. Daraus ergibt sich eine Beziehung zwischen dem Reibungsverhalten der Stoffe und ihren anderen mechanischen Eigenschaften.

Eine Theorie, die den Koeffizienten der Rollreibung mit den deformations-mechanischen Eigenschaften in Beziehung setzt, wird dargelegt. Die Folgerungen dürften für Metalle ebenso wie für andere Materialien zutreffen, und man darf erwarten, daß sie auch auf das Gleiten unter guter Schmierung, bei der die Scherkräfte auf ein kleines Maß reduziert sind, angewandt werden können. Unter Schmierbedingungen aber, wie man sie gewöhnlich antrifft, ist die Gleitreibung wahrscheinlich sehr viel komplizierter, da sowohl die Schereigenschaften der Grenzschicht als auch die Hysterese zu berücksichtigen sind.

H. Schaper (Hannover)

Dogadkin, B. A. u. *E. N. Belyaeva* (Forschungsinst. für Bereifung und chem. Technol., Moskau, UdSSR). **Die Rolle der freien Radikale bei der Kaltvulkanisation des Butadienkautschuks.** (Vysokomol. Soed. **1**, No. 2, 315–323, 1959; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 199–207, 1960.)

Bei Raumtemperatur kann man mit elementarem Schwefel, freigemacht aus der Umsetzung von MBTS mit H_2S, von Benzoylperoxyd mit H_2S oder von SO_2 mit H_2S, keine Vulkanisation des Butadienkautschuks erzielen, wie die Spektralanalyse zeigt. Lediglich 1,2–1,6% des Schwefels reagiert mit einer kleinen Kautschukmenge, und ein ionischer Mechanismus wird dafür vermutet.

Dagegen erreicht man merkliche Vulkanisation bei tiefer Temperatur durch das System MBTS/H_2S, wenn man die Kautschuklösung, die schon das Disulfid enthält, einer vorherigen Bestrahlung mit UV- oder diffusem Licht unterwirft. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit hängt ab von der Bestrahlungsdauer. Es ist hier also ein Radikalmechanismus anzunehmen. Das Disulfid wird in Radikale gespalten, die sich durch Dehydrierung des Kautschuks absättigen. Die entstehenden polymeren Kautschukradikale setzen sich mit H_2S unter Vulkanisation um.

Eine Kaltvulkanisation durch Benzoylperoxyd/H_2S tritt ein, wenn man ein Amin, im besonderen PBNA, zusetzt. Bei der Umsetzung des Benzoylperoxyds mit dem Amin treten freie Benzoatradikale auf, die sich unter Bildung von Kautschukradikalen umsetzen, und diese ermöglichen die Vulkanisation durch H_2S.

In Gegenwart von Peroxyden des Kautschuks selbst läßt sich eine Kaltvulkanisation mit SO_2/H_2S durchführen. Vorheriges Erhitzen der Kautschuklösung verhindert dagegen eine Vernetzung.

Bei der Vulkanisation von Kautschuk durch das System MBTS/H_2S wird eine Umsetzung des Kautschuks mit Schwefel von nur 0,6–0,7% beobachtet, dagegen verzeichnet man eine beträchtliche Abnahme der Doppelbindungen, für den ·1,4-Bindungstyp bis zu 60% und für den 1,2-Bindungstyp bis zu 75%.

Für die beschriebenen Reaktionsabläufe der Kaltvulkanisation wird von den Verfassern ein Radikalkettenmechanismus aufgestellt.

Die Umsetzung zwischen Benzoylperoxyd und PBNA wurde näher untersucht. Dabei fiel eine neue Verbindung an, das o-Benzoyl-N-phenyl-N-2-naphthylhydroxylamin, das sich als starker Inhibitor der Kautschukoxydation erweist.

H. Schaper (Hannover)

Gough, V. E. (Dunlop Rubber Comp., Birmingham, Großbritannien). **Reibung von Gummi.** (Engineer **206**, 701–704, 741–743, 1958; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 158–180, 1960; vgl. Kautschuk u. Gummi **11**, WT 303–312, 1958.)

Unter Hinweis auf viele praktische Beispiele wurden folgende Feststellungen getroffen:

Der Reibungskoeffizient bei der Reibung von Gummi auf harten Festkörpern erreicht ein Maximum, wenn Relativbewegung (Schlupf) vorhanden ist. Die auftretende Reibung ist eine Funktion des Geschwindigkeitsverhältnisses der reibenden Materialien. Beim gleitfreien Rollen ist der Reibungswiderstand sehr klein, tritt aber Gleiten auf, so wird der Anstieg des Reibungswiderstandes bestimmt durch das Verhältnis von Gleitgeschwindigkeit zur Rollengeschwindigkeit oder dessen Äquivalent, dem Verhältnis der Kontaktzeit zur Zeit der Reibungswechselwirkung zweier Punkte. Nach Erreichen eines Maximums sinkt der Reibungskoeffizient wieder etwas ab und bleibt dann bis zum vollkommenen Gleiten konstant. Bei sehr hohen relativen Gleitgeschwindigkeiten wird die Reibung wieder geschwindigkeitsabhängig, da sie dann weitgehend vom Durchdringen oder Entfernen von Oberflächenfilmen abhängt. In einem Anhang wird die Entstehung von Relaxationsschwingungen, bei denen die Reibung die Funktion eines Geschwindigkeitsverhältnisses ist, begründet.

Diese Untersuchungen erklären die Tatsache, daß bei der Reibung von Reifen oder Maschinenelementen aus Gummi auf anderen Materialien bei begrenztem Schlupf viele Eigenschaften des Gummimaterials mehr oder weniger geschwindigkeitsunabhängig sind. *H. Schaper* (Hannover)

Greenwood, J. A. u. *D. Tabor* (Research Labor. for the Physics and Chemistry of Solids, Cambridge University, Cambridge, Großbritannien). **Die Reibung harter Körper auf geschmierten Gummioberflächen: Die Bedeutung von Deformationsverlusten.** (Proc. Phys. Soc. **71**, 989–1001, 1958; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 129–141, 1960.)

Bei relativ großen Deformationen wurde die Reibung von harten Kugeln und Kegeln auf einer gut geschmierten Gummioberfläche untersucht. Für Kugeln ist die Größe der Gleitreibung fast der der Rollreibung gleichzusetzen. Frühere Versuche hatten ergeben, daß die Rollreibung hauptsächlich auf Hysteresisverlusten im Gummi beruht. Es wurde nun gefolgert, daß für die Gleitreibung das Gleiche zutrifft. Bei konischen Gleitern ist ein direkter Vergleich mit Rollversuchen nicht möglich. Eine durchgeführte Rechnung läßt aber vermuten, daß auch hier die Reibung den Deformationsverlusten im Gummi zuzuschreiben ist. Bei Kegeln mit spitzem Winkel ist die Reibung sehr groß. Der Schmierfilm wird dabei durchstoßen, und schließlich reißt das Kautschukmaterial.

Die Resultate stimmen sehr gut mit den von *B. E. Sabey* (Proc. Phys. Soc. **71**, 979, 1958) beschriebenen Messungen über das Gleiten von Kugeln und Kegeln auf feuchtem Kautschuk bei relativ hohen Geschwindigkeiten überein. Dabei wird also durch den Wasserfilm eine sehr wirkungsvolle Schmierung geschaffen.

Schlußfolgerung dieser Untersuchung ist, daß bei kleiner Grenzflächenhaftung und relativ großen örtlichen Deformationen die auftretende Reibung von Deformationsverlusten im Gummi beherrscht wird. Unter diesen Verhältnissen darf man auf Kautschukarten mit geringerem *Young*schen Modul und höheren Hysteresisverlusten eine größere Reibung kugel- oder kegelförmiger harter Körper erwarten. *H. Schaper* (Hannover)

Morozova, L. P. u. *B. A. Krotova.* **Diffusion und elektrische Vorgänge bei der Adhäsion zweier Polymeren.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **115**, 747–750, 1957; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 240–244, 1960.)

Mit einem Walzenadhäsiometer wurden Adhäsionsdiagramme einer Reihe von Polymeren an Glas, Metall und untereinander aufgenommen, und auf Grund früherer Untersuchungen wird daraus auf die Art der Bindung geschlossen. Je nach Art der Komponenten überwiegt die elektrische Bindung oder die Diffusion, wonach man die untersuchten Systeme in 2 Gruppen einteilen kann: 1. Während des Bruches der adhäsiven Bindung tritt im gemäßigten Vakuum Lumineszenz auf, und im Hochvakuum werden Elektronen emittiert. Auf den getrennten Oberflächen bleiben Restladungen zurück. Das mikroskopische Bild zeigt bei der Adhäsion eine klare Trennung der Oberflächen. Die Bindung ist hier also rein elektrischer Natur. 2. Weder Lumineszenz noch Elektronenemission noch Restladung können beobachtet werden. Verschuppung in den Grenzschichten und Erosion bei der Trennung weisen darauf hin, daß durch Diffusion eine Verzahnung von Kettensegmenten eingetreten ist.

Die gemessene mechanische Trennungsarbeit und eine aus der Geschwindigkeit der emittierten Elektronen berechnete Arbeit liegen in der gleichen Größenordnung. Ein Aufrauhen der Oberfläche erhöht die Elektronenemission nach der Trennung sehr stark. Damit wird gezeigt, daß der Grund für eine stärkere Adhäsion nicht nur die größere Oberfläche ist, sondern vor allem eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften.

H. Schaper (Hannover)

Mullins, L. u. *W. F. Watson* (The Brit. Rubber Producers' Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts. Großbritannien). **Mastikation. 9. Mitt.: Abhängigkeit des Abbaus von der Scherkraft bei der Heißmastikation.** (J. Appl. Polymer Sci. **1**, 245–249, 1959; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 91–97, 1960.)

Vergleicht man die Molekulargewichte eines Naturkautschuks, der in dünnen Filmen bei 130°

ber 140° unter Lufteinfluß abgebaut wurde, und es kalt oder heiß mastizierten, so ergibt sich bei zterem eine größere Verteilungsähnlichkeit. Die ße Mastikation unterscheidet sich von normathermischen Reaktionen dadurch, daß die Abgeschwindigkeit von der Schergeschwindigkeit nängt. Im Gegensatz zur Kaltmastikation ist in erster Linie eine Oxydationsreaktion; in Absenheit von Sauerstoff konnte kein Abbau feststellt werden. Vulkanisate aus heiß oder kalt stiziertem Kautschuk gleichen Abbaugrades esen aber keine Unterschiede ihrer physikalinen Eigenschaften auf.

H. Schaper (Hannover)

Ritter, F. J. (Centraal Labor. T. N. O., Delft, ederlande). **Der Einfluß der Umsetzung mit hiolsäuren auf die Eigenschaften des Naturutschuks bei tiefen Temperaturen.** (Rubber chting Commun. No. **324** (Delft 1956); vgl. ubber Chem. Technol. **33**, 1–41, 1960.)

Die Kristallisationstendenz des Naturkautschuks i tiefen Temperaturen kann durch Umsetzung t kleinen Mengen an Thiolsäuren des RCOSHps beträchtlich herabgesetzt werden. Die Reakn kann schon bei Raumtemperatur durchgeführt rden, entweder in Lösung, im Latex oder im hungsmittelfreien Zustand im Mischer. Mit hiolsäuremengen unter 1 Mol-% können Vulkanie mit stark reduzierter Kristallisationstendenz zielt werden, die dennoch eine Zerreißfestigkeit n mehr als 150 kg/cm² aufweisen. Röntgenfnahmen der gedehnten Proben zeigen, daß bei oßen Dehnungsbeträgen immer noch eine merkhe Kristallisation auftritt. Durch Verstärkung t Ruß werden Zug- und Zerreißfestigkeit sehr rbessert. Auf diese Weise kann man ein Vulkani mit sehr zufriedenstellenden Eigenschaften bei aumtemperatur erzielen, während die vermirte Kristallisationstendenz beibehalten wird. Der iderstand gegen Abrieb und Alterung ist mindens ebenso groß wie bei vergleichbaren Vulkanten des unmodifizierten Kautschuks. Durch Zuischen von Weichmachern kann der Erweichungsnkt der Vulkanisate stark herabgesetzt werden, d eine Kristallisation bei tiefen Temperaturen dann nicht mehr festzustellen.

H. Schaper (Hannover)

Tabor, D. (Research Labor. on the Physics and hemistry of Solids, Department of Physics, ambridge University, Cambridge, Großbritanen). **Hysteresisverluste bei der Reibung geschmierr Gummioberflächen.** (Proc. of the 1st Internat. kid Prevention Conf., 1958, Virginia Council of ighway Invest. and Res., Charlottesville, Va., 211–218, 1959; vgl. Rubber Chem. Technol. **33**, 2–150, 1960.)

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem leiten gut geschmierter Gummioberflächen über rte Höcker. Der Hauptanteil des Reibungswiderandes wird auf Hysteresisverluste im Gummi rückgeführt. Jeder Faktor, der die Hysteresisrluste beeinflußt, wie z. B. die Temperatur oder e Deformationsfrequenz, übt eine entsprechende irkung auf die Reibung aus. Dies läßt vermuten, aß man den Gleitwiderstand von Reifen auf assen und glatten Straßenoberflächen beträchtlich höhen kann, indem man Kautschuksorten verendet, die bei den auftretenden Geschwindigkeiin und Temperaturen hohe Hysteresisverluste ibehalten. Um Überhitzungen der Reifen zu vermeiden, wird ein Doppelaufbau vorgeschlagen, wobei der Rumpf kleine, das Reifenprofil dagegen große Hysteresisverluste haben soll. Die freie Rollreibung des Reifens kann einmal durch die Geometrie des Reifens niedrig gehalten werden, indem man ein langes enges Kontaktband mit der Straßenoberfläche herstellt, zum anderen durch die Verwendung eines feinen Höckermusters auf der Fahrbahn. Eine solche Kombination von Reifen- und Straßeneigenschaften verspricht einen größeren Rutschwiderstand der Reifen auf nassen und schmierigen Straßen.

H. Schaper (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Achwal, W. B. u. *G. M. Nabar* (Dept. of chem. Technol., Univ. of Bombay, Bombay, Indien). **Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose und Hydrocellulose.** (Text. Res. J. **30**, 872–881, 1960.)

Cellulose wurde unter Verwendung verdünnter Schwefelsäure einer Hydrolyse unterworfen und dabei die Änderung der Oxydierbarkeit, der Dichte, des Wasseraufnahmevermögens und des Polymerisationsgrades untersucht. Die Oxydierbarkeit nimmt mit fortschreitender Hydrolyse ab, ebenso Polymerisationsgrad und Wasseraufnahmevermögen, dagegen nimmt die Dichte zu und nähert sich ähnlich wie Polymerisationsgrad, Wasseraufnahmevermögen und Sauerstoffverbrauch einem Grenzwert. Der Oxydationsmechanismus ist für Cellulose und Hydrocellulose im wesentlichen der gleiche. Dies gilt sowohl für eine Behandlung mittels Kaliumbichromat in Gegenwart von Oxalsäure wie auch für eine Behandlung mit Natriumhypobromit. Bei Benutzung von Kaliumpermanganat tritt oberhalb eines p_H-Wertes von 8,5 infolge Oxydation von Aldehydgruppen höherer Sauerstoffverbrauch bei Hydrocellulose als bei Cellulose auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Banbaji, J. (Inst. for Fibres and Forest Prod. Res., Jerusalem, Israel). **Über die Festigkeitseigenschaften alkalibehandelter Jutefasern.** (Text. Res. J. **30**, 798–800, 1960.)

Es werden die textilmechanischen Eigenschaften von Jutefasern untersucht, die mit 5- ,9- und 24%iger NaOH 1 Stunde bei 2° C behandelt worden waren. Während die Festigkeit mit zunehmender Laugekonzentration abnimmt, erreicht die Bruchdehnung bei mittleren Konzentrationen ein Maximum. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Behmann, F. W. (W. G. Kerckhoff-Inst. d. Max-Planck-Ges., Bad Nauheim). **Experimente über das biologisch wirksame Isoliervermögen von Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1494–T 1503, 1960.)

Das Verhalten von Geweben einerseits aus Wolle, andererseits aus Polyamidfasern, gegenüber Feuchtigkeit wird unter physiologischen und physikalischen Gesichtspunkten verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bell, J. W., D. Clegg u. *C. S. Whewell* (Dept. of Text. Ind., Univ. of Leeds, Großbritannien). **Die Einwirkung von Hitze auf Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1173–T 1182, 1960.)

Es werden die Veränderungen beschrieben, die die Wollfasern erleiden, wenn sie in Luft bei 200°

erhitzt werden. Mit der Verfärbung des Materials nimmt der alkali- und wasserlösliche Anteil zu, der Cystingehalt fällt, in geringem Maße auch der Tyrosingehalt. Die Vergilbung der Wolle kann durch Sulfonierung bzw. Behandlung mit Aluminiumsulfat oder durch Vorbehandlung mit einer Mischung aus Borax und Borsäure u. dgl. vermindert werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Feughelman, M. u. *A. R. Haly* (C.S.I.R.O. Wool Res. Labors., Div. of Text. Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **Die mechanischen Eigenschaften von ortho- und para-artigen Komponenten bei Fasern der Lincoln-Wolle.** (Text. Res. J. **30**, 897–900, 1960.)

Aus Fasern der *Lincoln*-Wolle wird der para-artige Anteil durch Abschleifen entfernt, und die textilmechanischen Eigenschaften der unbehandelten und der abgeschliffenen Fasern werden miteinander verglichen. Besonders charakteristische Unterschiede ergeben sich in der Kraft/Dehnung-Kurve oberhalb des Geltungsbereichs des *Hooke*schen Gesetzes. Die Unterschiede können durch verschiedene Packungsdichte der ortho- bzw. para-artigen Anteile erklärt werden. Bei p_H 1 werden die Unterschiede geringer, was darauf hindeutet, daß für das Verhalten der para-artigen Anteile Salzbindungen von Bedeutung sind.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Fujimura, T. u. *S. Okamoto* (Yatsushiro Labor., Kokoku Rayon u. Pulp Co., Ltd., Yatsushiro, Kumamoto, Japan). **Teilweise vernetztes Nitrat von Viskosereyon.** (Text. Res. J. **30**, 796–797, 1960.)

Viskosekunstseide wird einerseits mit Hilfe von Glutaraldehyd (Magnesiumchlorid als Katalysator) acetalisiert, andererseits vorher oder nachher durch Verwendung von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid (in Tetrachlorkohlenstoff) nitriert. Das Quellvermögen wird durch jede der beiden Behandlungen verringert. Es erreicht seinen niedrigsten Wert, wenn zuerst nitriert und dann acetalisiert wird.

Macht man die Behandlungen in umgekehrter Reihenfolge, so wird zwar durch die Acetalisierung das Quellungsvermögen erniedrigt, es steigt jedoch wieder zu Beginn der Nitrierung, um am Schluß wieder abzunehmen. Auf das Wasseraufnahmevermögen hat die Acetalisierung wenig Einfluß, dagegen wird dieses durch die Nitrierung erheblich vermindert. Der Einfluß der beiden Behandlungsarten auf die textilmechanischen Eigenschaften wird eingehend besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Haskell, V. D. u. *D. K. Owens* (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. Cellophane Res. and Developm. Labor., Richmond, Va., USA). **Strukturvergleich zwischen Regeneratcellulosefilmen, einerseits aus Celluloseacetat, andererseits aus Viskose.** (Text. Res. J. **30**, 993–998, 1960.)

Die Unterschiede zwischen beiden Arten von Filmen wurden an Hand des Röntgendiagramms, des Verhaltens bei der Säurehydrolyse und der Quellung in Alkalien mittels Licht- und Elektronenmikroskop dargelegt. Aus den Röntgendiagrammen und den Ergebnissen bei der Säurehydrolyse geht hervor, daß die Filme, die mit Celluloseacetat als Ausgangsmaterial hergestellt sind, einen geringeren kristallinen Anteil und kleinere Kristallite als die Filme aus Viskose besitzen. Bei Verwendung des Licht- und des Elektronenmikroskops ergaben sich weniger deutliche Unterschiede.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hermans, P. H. u. *A. Weidinger* (The Inst. for Cellulose Res. of the AKU and Affiliated Co., Utrecht, Niederlande). **Einfluß der Expositionstechnik auf die charakteristischen Parameter, welche aus Röntgendiagrammen von Viskosekunstseide erhalten werden.** (Text. Res. J. **30**, 770–773, 1960.)

Es wird auf die in der Literatur häufig zu wenig berücksichtigten Störungen hingewiesen, die durch die Verwendung nicht-monochromatischer Strahlung (sog. weißer Strahlung) sowie durch die Streuung der Strahlung durch die Luft entstehen. Es werden Abhilfsmaßnahmen vorgeschlagen. Zur Charakterisierung der lateralen Ordnung in Viskosekunstseiden wird ein neuer Parameter definiert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Köpke, V. u. *B. Nilssen* (Norwegian Text. Res. Inst., Blindern, Oslo, Norwegen). **Eigenschaften der Wolloberfläche und ihr Einfluß auf die Farbstoffaufnahme. Eine mikroskopische Studie.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1398–T 1413, 1960.)

Zur Untersuchung wurden insbesonders Farbstoffe benutzt, welche Metallkomplexe bilden. Zur Prüfung herangezogen wurde auch das Aussehen des Faserquerschnitts. Studiert wurde der Zusammenhang zwischen Anfärbungsgeschwindigkeit und Vorbehandlung der Wollfaseroberfläche. Es wird angenommen, daß das Durchdringen der Faseroberfläche sowohl durch eine chemische wie durch eine physikalische Barriere beeinflußt werden kann. Die physikalische Barriere besteht in einem besonders kompakten Aufbau der Oberfläche, so daß die Quellung begünstigende Umstände dem Eindringen förderlich sind.

Die chemische Barriere hängt mit dem hydrophoben Charakter der Oberfläche zusammen und muß durch chemische Mittel beseitigt werden. Es dürfte der Angriff an Cystin eine Rolle spielen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Larose, P. u. *R. Donovan* (Dept. of Pure Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Die Absorption von Säuren durch Wolle aus organische Lösungsmittel enthaltenden Lösungen. 1. Mitt.: Die Absorption von Chlorwasserstoff aus wässrigen Methanol und Dioxan enthaltenden Lösungen.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1302–T 1310, 1960.)

Die Absorption von Chlorwasserstoff aus wäßrigen Lösungen wird durch den Zusatz von Methanol oder Dioxan zu diesen Lösungen nach Maßgabe der Änderung der Dissoziationskonstante verändert, wobei für die Deutung die *Gilbert*sche, die *Rideal*sche und die *Donnan*sche Theorie in gleicher Weise brauchbar sind.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Lennox, F. G. (Div. of Protein Chem., C. S.I.R.O. Wool Res. Labors., Parkville [Melbourne], Victoria, Australien). **Eine spektrophotometrische Studie über die Vergilbung bei Wollgeweben.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1193–T 1209, 1960.)

Die Vergilbung von Wolle wurde einerseits in erhitzter wäßriger Lösung untersucht (wobei die Vergilbung mit wachsendem p_H-Wert zunimmt und durch Vorbehandlung mit verdünnter KCN-Lösung teilweise unterdrückt werden kann), andererseits in heißer Luft mit oder ohne UV-Bestrahlung.

ür die Vergilbung wird hauptsächlich Cystin verntwortlich gemacht. Bei Bestrahlung mit ultraolettem Licht unter Ausschaltung von Wasserumpf tritt eine zusätzliche Farbkomponente mit nem Absorptionsmaximum bei 6300 Å auf, währnd bei Bestrahlung in feuchter Luft das Maximum ei 3200 Å größere Bedeutung gewinnt (ohne daß ese Erscheinung durch Anwendung optischer ufheller wesentlich beeinflußt werden kann).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Moore, W. R. (Polymer Res. Labors., Dept. of hem. Technol., Bradford Inst. of Technol., radford, Yorks., England). **Thermodynamische igenschaften verdünnter Lösungen von Celluloserivaten.** (Text. Res. J. **30**, 965–976, 1960.)

An Hand osmotischer Messungen an verdünnten ösungen von Cellulosezweieinhalbacetat, Cellusetriacetat, Cellulosenitrat und Äthylcellulose in ceton, Anilin, Methylacetat, Dioxan, Pyridin, itromethan, Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachloräthan, n-Amylmethylketon, n-Butyletat, Nitrobenzol und Tetrachlorkohlenstoff urden die Zahlenmittel-Molekulargewichte, die erte für die freie Energie, die Wärmetönung und e Entropie bei der Verdünnung der Lösungen ermittelt und Schlüsse auf die Solvatation und die echselwirkung zwischen solvatisiertem Makroolekül und Lösungsmittel gezogen. Die Verünnungsentropien werden niedriger gefunden als r vergleichbare Systeme mit weniger polaren oxibleren Makromolekülen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Negishi, M., H. Ito u. *K. Takahashi* (Fac. of chnol., Gumma Univ., Kiryu, Japan). **Verzung teilweise cyanäthylierter Baumwolle. Mitt.: Saure Nachbehandlung des mit Hydroxylmin umgesetzten Materials und anschließende rmaldehyd-Behandlung.** (Text. Res. J. **30**, 999 s 1003, 1960.)

Behandelt man Baumwolle mit neutralen wäßgen Lösungen von Hydroxylamin, führt anhließend eine Reinigung mit 0,5%iger Salzsäure rch und läßt eine Nachbehandlung mit Formdehyd sich anschließen, so zeigt es sich, daß der ffekt des Knitterbeständigmachens durch die urebehandlung erheblich verbessert wird, ohne ß ein beträchtlicher Verlust an Reißfestigkeit d Dehnbarkeit eintritt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nordon, P., B. H. Mackay, J. G. Downes u. *B. McMahon* (C.S.I.R.O. Wool Res. Labors., v. of Text. Physics, Ryde, N.S.W., Australien). **rptionskinetik von Wasserdampf in Wollfasern: mittlung der Diffusionskoeffizienten und Analyse r Gesamtsorption.** (Text. Res. J. **30**, 761–770, 60.)

Bei der Auswertung von verschieden weit gehrten Sorptionsversuchen zeigt sich, daß die swertung mit Hilfe des *Fick*schen Diffusionssetzes zu Unstimmigkeiten führt. Es wird daher e Annahme gemacht, daß ein langsam verfender Vorgang der Diffusion überlagert ist, der e Geschwindigkeit bestimmt. Es wird angenomen, daß dieser langsam verlaufende Vorgang die fspaltung der Wasserstoffbrücken in der Wolle . Unter Benutzung dieser Modellvorstellung kann an verhältnismäßig brauchbare Voraussagen für s Verhalten von Fäden verschiedenen Durchssers machen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Norton, G. P. u. *C. H. Nicholls* (School of Text. Technol., Univ. of New South Wales, Kensington, Australien). **Die Auswirkung des Erhitzens auf Alkali enthaltende Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1183–T 1192, 1960.)

Es werden der Einfluß der Dauer und Temperatur der Trocknung sowie des Alkaligehaltes auf die Gelbfärbung von Wolle untersucht. Es wurde ein erheblicher Einfluß des p_H-Wertes festgestellt. Es gelang nicht, die Vergilbung durch Anwendung von Oxydantien oder Reduktionsmitteln hintanzuhalten. Der Angriff am Cystin spielt bei schwacher Vergilbung die Hauptrolle, bei starker Vergilbung können auch andere Aminosäuren wie Tyrosin eine Rolle spielen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Perkerson, F. S., W. A. Reeves u. *V. W. Tripp* (Southern Reg. Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Einige Studien über die Vernetzung von Baumwollcellulose. 1. Mitt.: Chemische und physikalische Gesichtspunkte.** (Text. Res. J. **30**, 944–954, 1960.)

Es wird gezeigt, daß nicht nur durch Hauptvalenzverknüpfung sondern auch durch Nebenvalenzverknüpfung bzw. die Einlagerung von Polymerisaten die Knitterbeständigkeit erheblich verbessert werden kann. Untersucht wird u. a. die Wirkung von N-Methylolverbindungen, Verbindungen, welche Epoxygruppen enthalten, von Acetalen und Poly(1-Aziridinyl)-Verbindungen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Shelat, B. R., T. Radhakrishnan u. *B. V. Iyer* (The Ahmedabad Text. Industr. Res. Assoc., Ahmedabad, Indien). **Zusammenhang zwischen Kristallitorientierung und mechanischen Eigenschaften bei mercerisierten Baumwollen.** (Text. Res. J. **30**, 836–842, 1960.)

Baumwollfasern wurden bei der Mercerisierungsbehandlung definierten Streckungen unterworfen. Die dabei erzielten Werte für den Elastizitätsmodul (bei der Prüfung des Kraft-Dehnung-Verhaltens) sowie die Orientierung gemäß dem Röntgendiagramm wurden in Beziehung zu der Art der Behandlung gesetzt. Zwischen Elastizitätsmodul und Orientierung gemäß Röntgendiagramm besteht eine gute lineare Beziehung (Korrelationskoeffizient 0,96). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Stanosis, D. J. u. *W. D. King* (Southern Regional Res. Labor., New Orleans, La., USA). **Darstellung partiell benzhydrylierter Baumwollcellulose.** (Text. Res. J. **30**, 802–803, 1960.)

Für die Benzhydrylierung der Baumwollcellulose erwies sich als ungeeignet die für Benzylierung von *Klein* und Mitarb. benutzte Methode, welche von Wasser, Alkohol, Natriumhydroxid und einer organischen Chlorverbindung Gebrauch macht. Ebenso war die für die Tritylierung der Cellulose von *Hearon* und Mitarb. benutzte Methode unbrauchbar, welche sich des Pyridins und einer organischen Halogenverbindung bedient. Hingegen gelang die Benzyhydrilierung mit 2,6-Lutidin anstelle von Pyridin.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Bradbury, J. H. (Div. of Text. Ind., Wool Res. Labors., C.S.I.R.O., Geelong, Australien). **Die Entschuppungstechnik und die Theorie des Unschrumpfbarmachens von Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1226–T 1236, 1960.)

Soweit die übrigen Fasereigenschaften nicht wesentlich verändert werden, läßt sich zeigen, daß die Verhinderung des Schrumpfens mit der Einebnung der Oberfläche parallel geht; im übrigen aber spielt, abgesehen von der Behandlung mit alkoholischer Natronlauge, die Spaltung der Disulfidbrücken die Hauptrolle.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bradbury, J. H. u. *D. C. Shaw* (Div. of Textile Industr., Wool Res. Labors. C.S.I.R.O., Geelong, Australien). **Schrumpfbeständigmachen von Wolle mit Polyglycin (aus der Polymerisation von Anhydrocarboxyglycin).** (Text. Res. J. **30**, 976–982, 1960.)

Mit wäßrigen Lösungen von Anhydrocarboxylglycin kommt man nicht zum Ziel, jedoch mit 2%igen Lösungen in Leichtbenzin oder Trichloräthylen. Der dabei erreichte Polymerisationsgrad des Polyglycins beträgt etwa 30. Polyglycin lagert sich dabei gemäß elektronenmikroskopischen Aufnahmen außen auf der Faser ab. Die Ablagerungen sind für die starke Zunahme der Reibungskoeffizienten bzw. für die Abnahme des Unterschieds der Reibungskoeffizienten beim Reiben in verschiedenen Faserrichtungen verantwortlich. Wird weniger als 0,39% Polyglycin abgelagert, so wird der Effekt des Schrumpfbeständigmachens nur ungleichmäßig erreicht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Cates, D. M. u. *W. H. Cranor* (The Text. Res. Center, School of Text., North Carolina State Coll., Raleigh, N. C., USA). **Der Stabilisator bei der Bleichung mit Wasserstoffperoxid.** (Text. Res. J. **30**, 848–855, 1960.)

Benützt man bei der Bleichung mit Wasserstoffperoxid einen Stabilisator für letzteres, so wird ein besserer Bleicheffekt, aber auch ein stärkerer chemischer Abbau erreicht, d. h. das Verhältnis von Bleicheffekt zu Abbau wird durch den Stabilisator nicht geändert; der Abbau ist also unvermeidlich. Er kann aber dadurch vermindert werden, daß man durch Reinigung vor der Bleichbehandlung Metallspuren entfernt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Farnworth, A. J., M. Lipson u. *J. R. McPhee* (C.S.I.R.O., Div. of Text. Ind., Wool Res. Labors., Geelong, Victoria, Australien). **Waschbare Gewebe aus Wolle, die nicht gebügelt werden müssen.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1504–T 1516, 1960.)

Die Probleme des Knitterechtmachens und der Non-Iron-Ausrüstung wurden an 17 verschiedenartig hergestellten Geweben studiert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hadfield, H. R. u. *D. R. Lemin* (Dyehouse Labors., Imperial Chem. Ind., Ltd., Dyestuff Div., Hexagon House, Blackley, Manchester, Großbritannien). **Die Benutzung von Reaktivfarbstoffen für die Färbung von Wolle und wollhaltigen Mischungen.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1351–T 1370, 1960.)

Auf Grund von Untersuchungen über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Hydrolyse der Procionfarbstoffe werden optimale Bedingungen für die Verwendung dieser Farbstoffe bei Wolle angegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hefti, H. (The Text-Res. Center, School of Texts., North Carolina State Coll., Raleigh, N. C., USA). **Natriumchlorit-Bleichung. 1. Teil. Untersuchungen über die Zersetzung.** (Text. Res. J. **30**, 861–867, 1960.)

Die Hauptreaktion, welcher Natriumchlorit unterliegt, ist die Bildung von Chlordioxid. Die Bildung von Chloration erreicht in manchen Fällen eine gewisse Bedeutung, besonders bei Anwesenheit von Aluminiumsulfat. Sauerstoffabspaltung tritt zwar immer ein, erfaßt aber nie mehr als 10% des Chlorits. Die Hauptreaktion wird durch hohen p_H-Wert begünstigt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hefti, H. (The Text. Res. Center, School of Texts., North Carolina State Coll., Raleigh, N. C., USA). **Natriumchlorit-Bleichung. 2. Teil. Studien über den Bleicheffekt.** (Text. Res. J. **30**, 867–872, 1960.)

Der Bleicheffekt ist in jedem Fall temperaturabhängig. Benutzt man eine Temperatur von 130°, so ist für eine Bleichung kein Aktivator erforderlich. Bei Temperaturen unterhalb 100° kann dagegen der Bleicheffekt durch Zugabe verschiedener Aktivatoren erhöht werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Pardo, C. E. (Western Reg. Res. Labor., Albany, Cal., USA). **Verbesserungen an (an der Aminogruppe) epoxylierten Ausrüstungsmitteln für bequem instandzuhaltende Wollgewebe.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1462–T 1474, 1960.)

Zur Verminderung der Verfilzung und Schrumpfung von Wollgeweben für Bekleidungszwecke werden Epoxyd-Harze im Gemisch mit einem Aminopolyamidharz empfohlen. Eine oxydative Vorbehandlung verbessert die Schrumpfbeständigkeit. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Robinet, M. u. *J. Roussel* (École Supérieure des Textiles and CELAG, Verviers, Belgien). **Radioaktive Seife als Mittel zum Studium der Auswaschung von Seife aus Wolle.** (J. Text. Inst. Trans. **51**, T 1147–T 1161, 1960.)

Die verwendete Seife war mit ^{14}C und ^{24}Na markiert. Abgesehen davon, daß es auf diese Weise möglich ist, die Lage der Seife auf der Faser festzustellen, wurden folgende weiteren Feststellungen getroffen: Es wird um so mehr Natrium zurückgehalten, je höher die verwendete Seifenkonzentration war. Natrium wird auch im Innern der Faser gefunden, während die Fettsäure einen oberflächlichen Film bildet. Wenn die Wolle mit einer niedrig-konzentrierten Seifenlösung behandelt war, so enthielt sie nach dem Ausspülen mehr Fettsäure, als wenn Seifenlösung höherer Konzentration angewendet worden war.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stewart, J. C. u. *C. S. Whewell* (Res. Dept. Unilever Ltd., Port Sunlight; Univ. of Leeds, Großbritannien). **Die Entfernung von Ölen von Textilmaterialien.** (Text. Res. J. **30**, 903–912, 1960.)

Der Reinigungsprozeß an textilen Materialien wird an Hand von Messungen des Kontaktwinkels untersucht. Im allgemeinen ist das Öl um so schwerer zu entfernen, je hydrophober die Faser ist. Untersucht wurden Dynel, Courlene, Ardil, Thermovyl, Terylene, Orlon, Tricel, Celafibre, Nylon, Naturseide, Viskose, Fibrolane, Baumwolle und andere Fasern. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Stewart, J. C. u. *C. S. Whewell* (Res. Dept., ilever Ltd., Port Sunlight; Univ. of Leeds, ßbritannien). **Die Entfernung von Öl aus Wolle l der Zusammenhang mit der Oberflächen-ıktur.** (Text. Res. J. **30**, 912–918, 1960.)
Es wird gezeigt, daß der hydrophobe Charakter Epicutikel bzw. der paraffinische Charakter Epicutikel die Entfernung des Öls erschwert l daß durch Entfernung der Epicutikel bzw. ilegung des hydrophilen Keratins der Vorgang ichtert werden kann. Als Ölarten verwendet den Olivenöl und flüssiges Paraffin. Unter-ht wurde die Einwirkung von Siliconen, von 3rigen Oxydationsmitteln, Säurechloriden und alischen Reagenzien.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tuzson, J. u. *B. A. Short* (Whirlpool Res. Labors., Joseph, Mich., USA). **Massenüberführung beim schprozeß.** (Text. Res. J. **30**, 983–989, 1960.)
Ins Auge gefaßt wird die Entfernung des mutzes von der Faseroberfläche und ihr Über-g ins Bad unter der Voraussetzung, daß gleich-ßige Verteilung im Bad stattfindet. Diesem ergang entspricht ein Übergang der Reinigungs-smittel aus dem Bad an die Faseroberfläche. Hilfe einer geeigneten Funktion wird ein ein-her Zusammenhang zwischen der Konzentra-n im Bad und der Zeit gefunden. Die zugehörigen perimentellen Untersuchungen wurden an was-löslichen Substanzen durchgeführt, und der ssenüberführungskoeffizient wurde direkt pro-rtional der Durchrührgeschwindigkeit, umge-rt proportional dem Wasserhaltevermögen des tilen Materials und unabhängig vom Bad-umen gefunden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Vosburgh, W. G. (Text. Fibers Dept., E. I. du nt de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., A). **Die Hitzebehandlung der Acrylfaser Orlon ecks Erzielen von Nichtentflammbarkeit.** (Text. s. J. **30**, 882–896, 1960.)
Durch Behandlung von Orlonfäden bei Tempe-turen oberhalb von 160° in Luft erzielt man ein warzes sehr hitzebeständiges Produkt, welches *per AF* genannt wird; seine Beständigkeit genüber kurzdauernder thermischer Bestrah-g ist hoch. Bei sehr hohen Temperaturen 0°) nimmt sein Gewicht bis zum völligen Ver-winden allmählich ab. Die textilmechanischen genschaften sind verhältnismäßig gut, die Quer-tigkeit dagegen schlecht, insbesondere die Reib-ständigkeit. Die Elementaranalyse zeigt, daß spaltung von Cyanwasserstoff (bei etwa 15% Grundmoleküle) eintritt; vorwiegend erfolgt ydation und Dehydrierung; auch Cyclisierung in Erwägung zu ziehen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Anderson, S. u. *D. D. Kimpton* (The Anderson ys. Lab., Champaign, Ill., USA). **Benetzungs-ekte von Silicatgläsern, bezogen auf die Adsorp-n von Sauerstoff.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 4–488, 1960.)
Bleiglas (90% PbO, 10% SiO_2) ist von Wasser lständig benetzbar (Kontaktwinkel 30°); es d aber hydrophob, wenn es mit einem Tuch s reiner Cellulose abgerieben wird, jedoch durch Erhitzen auf 275° wieder benetzbar. Der Kontaktwinkel der mit Cellulose geriebenen Gläser wird geringer, wenn das Verhältnis $PbO : SiO_2$ unterhalb 7:3 liegt. Die Kontaktwinkel anderer Gläser und von Rutil, Quarz, Orthoklas, Benitoit und Sodalit werden gegeben. Es wird gezeigt, daß die Nichtbenetzbarkeit durch eine Lage halbgebundenen Sauerstoffes bedingt ist, wobei die O_2-Adsorption an aktiven Stellen des Glases vor sich geht, die von der Gegenwart oktaedrisch koordinierter Metallionen abhängig sind.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Atlas, L. M. u. *R. F. Firestone* (Armour Res. Foundation of Illinois Inst. of Technol., Chicago, Ill., USA). **Anwendung der Thermolumineszenz- und Rückstrahlungsmethoden beim Studium von Gitterstörungen in Sintertonerde.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 476–484, 1960.)
Es wird die Lichtemission von mit γ-Strahlen bestrahlten Sintertonerdepräparaten beim Erwärmen zwischen 40° und 280° gemessen. Als Prüfkörper dienen: Reine Sintertonerde, Sintertonerde mit Verunreinigungen an Oxiden von Si, Ti, Fe, Mg, Ca, in O_2- bzw. in H_2-Atmosphäre erhitztes Al_2O_3. Die erhaltenen Rückstrahlungs-Intensitätskurven weisen Spitzen auf, die gewissen Elektronensprüngen entsprechen und charakteristisch für die durch Verunreinigungen oder Vorbehandlungen entstandenen Gitterstörungen sind.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brindley, G. W. u. *D. Maroney* (Dept. of Ceram. Technol., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Hochtemperaturreaktionen von Tonmineralmischungen und ihre keramischen Eigenschaften. 2. Mitt.: Reaktionen von Kaolinit-Glimmer-Quarzmischungen, verglichen mit dem Phasengleichgewicht K_2O–Al_2O_3–SiO_2.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 511–516, 1960.)
Mischungen aus Kaolinit und Muskovit in verschiedenen Verhältnissen mit 15 bzw. 35% Quarz, bei 1300° gebrannt, stehen nach röntgenographischen Untersuchungen in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung des Gleichgewichtsdiagrammes K_2O–Al_2O_3–SiO_2 der gleichen Temperatur. Insbesondere beträgt die Toleranz für Mullit nur 5%. Größere Abweichungen ergeben sich für nicht reagierten Quarz und für die nichtkristalline Phase. Geringere Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm zeigen die bei 1100° und 1200° gebrannten Mischungen. In einem Anhang wird die thermische Zersetzung von Muskovit behandelt, in dem die Ergebnisse von *N. Sundius* und *A. M. Byström* (Trans. Brit. ceram. Soc. **52** [12] 632, 1953) bestätigt werden. Zwischen 1100° und 1300° entsteht als einzige, durch Röntgenaufnahmen identifizierbare kristalline Phase Korund.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brindley, G. W., D. M. Maroney u. *S. Udagawa* (Dept. of ceramic Technol., Pennsylvania State Univ., University Park, Pa., USA). **Hochtemperaturreaktionen von Tonmineralmischungen und ihre keramischen Eigenschaften. 3. Mitt.: Schwindung und Porosität in Abhängigkeit vom ursprünglichen Mineralgehalt.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 42–47, 1961.)
Bei 1100–1200° gebrannte Mischungen von Tonen und Schiefern mit Quarz und Glimmer werden auf Schwindung und Porosität untersucht. Es ergab sich, daß die Schwindung weitgehend vom

Tongehalt der Mischungen unabhängig ist, dagegen mit steigendem Quarzgehalt geringer wird, mit steigendem Glimmergehalt ansteigt. Die Abhängigkeit der Porosität vom Mineralgehalt ist nicht sehr eindeutig. Die Erhöhung der Schwindung mit dem Glimmergehalt ist auf die Neigung der Glimmer, glasige Phasen zu bilden, zurückzuführen, wobei die Art des Glimmers (Muskowit oder Illit) nur geringfügigen Einfluß hat. Die halbquantitative röntgenographische Bestimmung des Mineralgehaltes der 60 verwendeten Tone und Schiefer hat sich beim Vergleich mit den Brennproben definierter Mischungen im allgemeinen als zuverlässig erwiesen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Howarth, L. E. u. *W. G. Spitzer* (Bell Telephone Labors., Inc., Murray Hill, N. J., USA). **Infrarot-Eigenschaften von Siliciummonoxid und von SiO-Aufdampfschichten.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 26–28, 1961.)

Aus Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen von Infrarotstrahlen im Bereich von 1–30 μ an kompaktem SiO und an SiO-Aufdampfschichten ergab sich, daß das kompakte SiO (Kügelchen aus pulverisiertem SiO mit KBr als Grundmasse) aus einem fast stöchiometrischen Gemisch aus Si und SiO_2 besteht, während die Aufdampfschichten auf SiO_2 aus amorpher SiO-Phase bestehen. Das letztere Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *H. Hass* und *C. D. Salzberg* (J. opt. Soc. America **44** [3] 181, 1954).

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Kingery, W. D., E. Niki u. *M. D. Narasimhan* (Ceram. Division, Dept. of Metallurgy, Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Sinterung von Oxid- und Carbid-Metall-Kompositionen in Gegenwart einer flüssigen Phase.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 29–35, 1961.)

Es wird die Verdichtungsgeschwindigkeit und die Veränderung der Mikrostruktur von Systemen verfolgt, die aus einer Oxid- oder Carbid-Metall- und einer flüssigen Phase bestehen, wobei die flüssige Phase sich beim Erhitzen der Gemische auch selbst bilden kann. Im System Al_2O_3/Ca–Na-Glas verhindert die hohe Viskosität Auflösung und Kornwachstum von Al_2O_3. In den Systemen CoO/B_2O_3, Forsterit/Talk, Forsterit/Kaolin, MgO/Kaolin, WC/Co und TiC/Ni tritt sehr rasche Verdichtung durch einen Lösungs- und Fällungsprozeß ein, bei dem die flüssige Phase kornwachstumsfördernd, benetzend und verbindend auf die feste Phase einwirkt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Shand, E. B. (Corning, N. Y., USA). **Bruchgeschwindigkeit und Bruchenergie von Glas im Ermüdungsbereich.** (J. Amer. Ceram. Soc. **44**, 21 bis 26, 1961.)

Nach *E. B. Shand* (J. Amer. ceram. Soc. **37**, 52–60, 1954) kann die Bruchgeschwindigkeit von Glas aus der Druckspannung/Zeitkurve innerhalb des Ermüdungsbereiches analytisch ermittelt werden. Es wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der Auslösung der Spannungsenergie eine Funktion der Bruchgeschwindigkeit ist. Beim Glasbruch in Luft unter geringer Belastung ist diese Energie ungefähr gleich der Oberflächenenergie des Glases, bei Bruch im Vakuum jedoch 15mal größer. Auch in gewissen Phasen des Bruchvorganges ist die Auslösungsgeschwindigkeit groß gegenüber der Oberflächenenergie, hauptsächlich infolge unelastischer Effekte. Es wird deshalb angenommen, daß die Oberflächenenergie nur einen kleinen Teil der Gesamtenergie ausmacht, der vom Bruchvorgang beansprucht wird, und daß dieser Energieüberschuß einen beträchtlichen Einfluß auf die meßbare Festigkeit des Glases hat.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Vasilos, T. (Res. and Advanced Develop. Div., Avco Corp., Wilmington, Mass., USA). **Heißpressung geschmolzener Kieselsäure.** (J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 517–519, 1960.)

Auf Grund einer von *P. Murray, E. P. Rodgers* und *A. E. Williams* (Trans. Brit. ceram. Soc. **53** [8], 474, 1954) gegebenen Beziehung zwischen relativer Dichte, Viskosität und Preßdruck für die Herstellung viskoser Feststoffe wurde eine Apparatur entwickelt, mit der es möglich ist, poröse, aber auch dichte Preßkörper aus pulverförmiger, geschmolzener Kieselsäure bei 1100–1200° und Preßdrucken von 1000–2500 lb./sq. in. in 90 Minuten herzustellen, wobei der Einfluß der Teilchengröße des SiO_2 auf die Verdichtung gering ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

NEUERSCHEINUNGEN 1961

CHEMIE

Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen

Von Z. G. Szabó - Szeged
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 6)
XII, 239 Seiten mit 15 Abb. und 53 Tab. 1961. Kart. DM 40,—

Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur

Von H. Strehlow - Göttingen
(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 7)
Etwa XII, 208 Seiten mit 94 Abb. 1961. Kart. ca. DM 28,—

PHYSIK

Einführung in die Ramanspektroskopie

Von J. Brandmüller - Bamberg und H. Moser - München
Mit einem Geleitwort von Sir C. V. Raman - Bangalore
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 70)
Etwa XVI, 480 Seiten mit 193 Abb. und zahlr. Tab. 1961. Ganzleinen ca. DM 84,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von W. Brügel - Ludwigshafen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)
3. Auflage. Etwa XVI, 440 Seiten mit 195 Abb. 1961. Ganzleinen ca. DM 60,—

BIOCHEMIE

Aktuelle Probleme des Mineralstoffwechsels

Vorträge und Diskussionen der Internationalen Expertentagung zu Wien 1960
Herausgegeben von W. Auerswald - Wien
(Supplementum 1 zur Zeitschrift für Ernährungswissenschaft)
VIII, 156 Seiten mit 23 Abb. und 3 Tab. 1961. Kart. DM 36,—
(für Bezieher der Zeitschrift DM 30,—)

BIOLOGIE

Grundlagen der Insektenpathologie

Viren-, Rikettsien- und Bakterien-Infektionen
Von A. Krieg-Darmstadt
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 69)
XVIII, 304 Seiten mit 33 Abb., 3 Schemata und 6 Tab. 1961. Ganzleinen DM 65,—

Viruskrankheiten des Menschen

unter besonderer Berücksichtigung der experimentellen Forschungsergebnisse
Von E. Haagen - Tübingen
In 2 Bänden. Das Werk erscheint in ca. 22 Lieferungen zu je etwa 112 Seiten. 1961.
Subskriptionspreis pro Lieferung ca. DM 24,—. Der Bezug der ersten Lieferung verpflichtet zur Abnahme des Gesamtwerkes.

Gewerbehygiene und Klinik der Kieselgursilikose

Von E. Wende - Hannover
(Beihefte zum Zentralblatt für Arbeitsmedizin und Arbeitsschutz, Heft 6)
Etwa VIII, 130 Seiten mit 42 Abb. 1961. Kart. ca. DM 24,—

IMMUNOLOGIE

Immunohämatologie

Von F. Scheiffahrt und W. Frenger-Erlangen
(Fortschritte der Immunitätsforschung, Band 3)
XV, 176 Seiten mit 34 Abb., 4 Schemata und 13 Tab. 1961. Kart. DM 36,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

16 Oct 61 R

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller (Direktor des Universitätsinstitutes für Polymere), Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 5, oder

Prof. Dr. J. Stauff (Leiter der Abteilung für Kolloidchemie und physikalische Biochemie im Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.), Bad Soden (Taunus), Postfach 13.

Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:

Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-Niederrad 1, Postschließfach 105.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung. Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen. Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats. **Sonderdrucke der Mitarbeiterbedingungen sind beim Verlag erhältlich.**

Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weitergeliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 70966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany